PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 3. 1. Februar 1919. 20. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 4 am 6. Februar 1919.

INHALT:

Originalmitteilungen:
W. Schottky, Elektronendampfdruck und Clausius-Clapeyronsche Gleichung. (Bemerkung zu einigen Arbeiten von Herrn M. v. Laue.) S. 49.
H. Seemann, Über die Ökonomie der röntgenspektroskopischen Methoden. S. 51.
W. Friedrich u. H. Seemann, Eine neue röntgenspektroskopische Methode. S. 55.
A. Korn, Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes. XI. S. 58.
H. Witte, Über den Sehraum. Zweite Mitteilung: Zur Frage nach der scheinbaren Vergrößerung des Mondes usw. am Horizont. S. 61.
Zusammenfassende Bearbeitungen:
R. Ruer, Metallographie. S. 64.
Besprechungen:
A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. S. 71.
C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik. S. 71.
H. Brunswig, Die Explosivstoffe. S. 72.
Personalien. S. 72.
Angebote. S. 72.
Gesuche. S. 72.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Elektronendampfdruck und Clausius-Clapeyronsche Gleichung.

(Bemerkung zu einigen Arbeiten von Herrn M. v. Laue.)

Von W. Schottky.

Im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik hat Herr M. v. Laue kürzlich einige Abhandlungen[1]) über Glühelektronen veröffentlicht, deren wesentlichste thermodynamische Ergebnisse mir folgende zu sein scheinen:

1. Der Dampfdruck der Elektronen über einem glühenden Metall gehorcht nicht, wie bisher angenommen, der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, sondern einer neuen Dampfdruckgleichung

$$\varrho_g = \text{Konst.}\, T^{3/2} \cdot e^{\frac{\mu}{RT}}. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet ϱ_g die Grenzdichte des Elektronendampfes unmittelbar an der Oberfläche des glühenden Metalles, μ ist die Zunahme der freien Energie des festen Körpers, wenn ihm ein Mol Elektronen zugeführt wird.

2. Gl. (1) gilt nur unter der Annahme, daß die elektrische Feldstärke an der Grenzfläche des Metalles einen bestimmten Wert hat; ferner muß angenommen werden, daß die sogenannte elektrische Bildkraft das Feld und die kinetische Energie der Elektronen nicht abändert. Wie unter den allgemeineren Annahmen die Dampfdruckformel lauten würde, bleibt offen.

3. Der Fehler der früheren Überlegungen bestand darin, daß man das Elektronengas als ein gewöhnliches ideales Gas behandelte; in Wirklichkeit sind Energie und Entropie eines Elektronengases, wie es sich über einer Metalloberfläche befindet, nach anderen Gesetzen zu berechnen als die entsprechenden Größen bei einem gewöhnlichen Gas.

Mit diesen Ergebnissen ist die vermeintliche frühere Klarheit, die über die Thermodynamik des Elektronendampfes bestand, anscheinend wieder aufgehoben; die einfache aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung abzuleitende Wilsonsche Formel

$$\varrho = \text{Konst.} \cdot e^{\int \frac{W}{RT^2} dT}, \tag{2}$$

in der ϱ ebenfalls die Grenzdichte, W die Änderung der Gesamtenergie beim Austritt von einem Mol Elektronen aus dem Metall bedeutet, scheint ihre Bedeutung verloren zu haben.

Herr v. Laue war so freundlich, mir das Manuskript seiner Arbeit über Glühelektronen bereits im August vorigen Jahres zuzuschicken. Ich habe infolgedessen Gelegenheit gehabt, mich in die Laueschen Überlegungen zu vertiefen und es ist mir, wenn auch mit einiger Mühe, gelungen, mich in diesen thermodynamischen Fragen zu neuer Klarheit durchzuringen. Das Überraschende ist nun, daß sich diese neue Klarheit von der alten in allen wesentlichen Punkten nicht unterscheidet; die neue Elektronendampfdruckformel von Herrn v. Laue ist nur formal von der Clausius-Clapeyronschen Gleichung und der Wilsonschen Formel verschieden. Gleichzeitig läßt sich zeigen, daß die unter 2. angegebenen Einschränkungen der Gl. (1) fortfallen, und endlich ist durch das Resultat von Herrn v. Laue neuerdings die frühere Methode gerechtfertigt, welche die Elektronen im Gleichgewicht mit festen Körpern als ideales Gas betrachtet hat.

Alle diese Dinge erfordern zu ihrer völligen Klarlegung eine ausführlichere Darstellung, die

1) M. v. Laue, Glühelektronen, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 15, 205—256, 1918; Die Entropiekonstante der Glühelektronen, ebenda S. 257—270; Die Rolle der Bildkraft in der Thermodynamik der Glühelektronen. (Erscheint demnächst.)

vermutlich noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird. Es soll dabei auch die allgemeine Bedeutung der neuen Form der Dampfdruckgleichung, wie sie sich bei den Elektronen-Betrachtungen von Herrn v. Laue ergeben hat, gewürdigt werden. An dieser Stelle möchte ich nichts anderes tun als den Beweis erbringen, daß die v. Lauesche Gleichung (1) mit der Wilsonschen Gleichung (2) und der Clausius-Clapeyronschen Gleichung identisch ist.

Aus Gl. (1) folgt durch Logarithmieren und Differenzieren:

$$\frac{d \ln \varrho}{dT} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \frac{d}{dT}\left(\frac{\mu}{T}\right). \qquad (1')$$

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v - v')} \qquad (2)$$

wobei p den Druck, r die Verdampfungswärme pro Mol des gesättigten Dampfes bedeutet; v' ist das Volum, um das sich das Gesamtvolum des festen Körpers vermindert, während v das Volum von 1 Mol des Dampfes ist.

Wird v', wie es in vielen Fällen, insbesondere auch bei der Verdampfung von Elektronen, zulässig ist, als verschwindend klein gegen v angenommen, so besteht r aus der Änderung $\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n}$ der Gesamtenergie $\mathfrak{U}$, die eintritt, wenn 1 Mol verdampft (n Anzahl der dampfförmigen Mole), und aus der Gasarbeit, die bei der Vergrößerung des Gasvolumens geleistet wird. Für ideale Gase ist diese Arbeit $= RT$.

Gl. (2) geht dann über in:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n} + RT}{Tv}. \qquad (2')$$

Wird nun noch

$$p = RT\varrho, \quad v = \frac{RT}{\varrho}$$

eingesetzt, so folgt aus (2')

$$\frac{d \ln \varrho}{dT} = \frac{\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n}}{RT^2} \qquad (3)$$

d. h. die Wilsonsche Gleichung, wenn $\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n} = W$ gesetzt wird.

$\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n}$ läßt sich nun wieder in 2 Teile zerlegen, nämlich zusammensetzen aus der Energiezunahme, die die gasförmige Phase bei der Verdampfung erfährt, und der Energieeinbuße, die der feste Körper erfährt. Wird die Energiekonstante der idealen Gase, auf $T = 0$ extrapoliert, $= 0$ gesetzt, so ist die Zunahme der Gasenergie pro Mol $= \frac{3}{2} RT$. Übrig bleibt die — negativ einzusetzende — Energieänderung der kondensierten Phase bei Zufuhr eines Moles des Dampfes. Bezeichnen wir die Energie der festen Phase mit $\mathfrak{u}'$, die Zahl der festen Mole mit n', so ist dieser Teil $= \frac{\partial \mathfrak{u}'}{\partial n'}$.

Wir haben also:

$$\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial n} = \frac{3}{2} RT - \frac{\partial \mathfrak{u}'}{\partial n'}.$$

Dies in (3) eingesetzt, gibt:

$$\frac{d \ln \varrho}{dT} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\frac{\partial \mathfrak{u}'}{\partial n'}}{T^2}. \qquad (4)$$

Kehren wir nun zu Gl. (1') zurück. Dort ist μ die Änderung der freien Energie $\mathfrak{f}'$ des festen Körpers bei Zufuhr eines Moles der dampfförmigen Phase.

$$\mu = \frac{\partial \mathfrak{f}'}{\partial n'}.$$

Nun gilt für eine beliebige Arbeitskoordinate α, wie aus der Definitionsgleichung der Entropie eines beliebigen thermischen Systems durch Differenzieren folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\frac{\partial F}{\partial \alpha}}{T}\right) = -\frac{\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \alpha}}{T^2}.$$

(F = freie Energie).

Angewendet auf das kondensierte System und auf die Teilchenzahl n', die sich bekanntlich auch als Arbeitskoordinate auffassen läßt, ergibt dies mit $\frac{\partial \mathfrak{f}'}{\partial n'} = \mu$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{\frac{\partial \mathfrak{u}'}{\partial n'}}{T^2}.$$

Wird nun schließlich noch, wie in der gewöhnlichen Dampfdrucktheorie, angenommen, daß $\frac{\partial \mathfrak{f}'}{\partial n'} = \mu$ durch die Temperatur allein gegeben ist, so ist zu setzen:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

Folglich nach (5):

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{\frac{\partial \mathfrak{u}'}{\partial n'}}{T^2}.$$

Setzen wir nun endlich diese Gleichung in (1') ein, so ergibt sich:

$$\frac{d\ln\varrho}{dT} = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} - \frac{1}{R}\,\frac{\frac{\partial u'}{\partial n'}}{T^2}.$$

Diese Gleichung ist aber mit (4) identisch, was zu beweisen war.

Siemensstadt, den 16. Dezember 1918.

(Eingegangen 18. Dezember 1918.)

Über die Ökonomie der röntgenspektroskopischen Methoden.

Von H. Seemann.

Bei der Spektralmethode Rutherfords für γ-Strahlen (Fig. 1) wird jeder vom Punkte A nach K gelangende Strahl im Kristall K reflektiert, sofern er eine Wellenlänge enthält, die unter seinem Einfallswinkel gegen die reflektierende (schraffierte) Strukturfläche reflexionsfähig ist. Wenn K in der Mitte zwischen A und dem Spalt S liegt, treffen alle in der Mittellinie von K reflektierten Strahlen, die in Fig. 1 ausgezogen gezeichnet sind, durch den

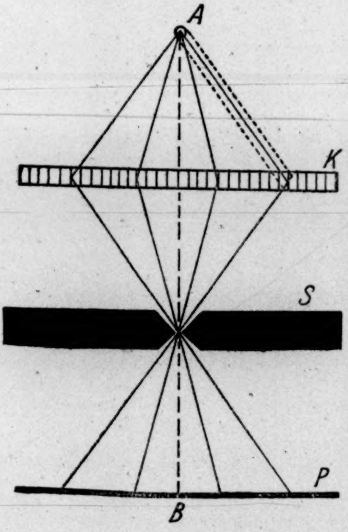

Fig 1.

Spalt S hindurch auf die Platte P und entwerfen dort zwei spiegelbildliche Spektren, deren Nullpunkte in der Symmetrielinie bei B zusammenfallen.

Hat A endliche Ausdehnung, so treffen auch Strahlen durch S hindurch, die außerhalb der Mittellinie in K reflektiert sind (vgl. die gestrichelten Strahlen). Die Größe, die A bei gegebener Kristalldicke maximal haben kann, um noch alle von A ausgehenden Strahlen nach ihrer Reflexion in K durch S hindurchgelangen zn lassen, läßt sich für jeden Reflexionswinkel berechnen. Sie wächst mit der Kristalldicke und proportional der Spaltbreite.

Die Ökonomie der Methode, d. h. die Ausnutzung der von A ausgehenden Strahlung zum Entwerfen eines möglichst hellen und ausgedehnten Spektrums, wäre die denkbar beste, wenn die Absorption im Kristall nicht das mittlere und langwellige Spektralgebiet schwächte bzw. ganz unterdrückte. Bei Untersuchung von γ-Strahlen fällt dieser Nachteil jedoch so gut wie vollständig fort. Sie ist daher hierfür ideal, solange das Präparat klein genug ist, um kein zu großes direktes Projektionsbild durch K und S hindurch auf P zu entwerfen, das die kurzwelligen Enden der beiden Spektren überdecken könnte.

Letzterer Umstand ist es auch, der es verhindert, selbst mit sehr kleinen γ-Strahlpräparaten beliebig nahe an den Kristall und gleichzeitig mit diesem an den Spalt S heranzurücken, um aus Helligkeitsgründen möglichst nahe an die Platte P heranzukommen und um mit einem möglichst kleinen Kristall auskommen zu können. Das Projektionsbild von A auf P würde dadurch zu groß werden, ohne daß die Größe der Spektren mitwüchse.

Wollte man die Rutherfordsche Methode für Röntgenstrahlen benutzen, so müßte man mit Rücksicht auf letztgenannte Möglichkeit bei A einen Spalt aufstellen, um die zerstreute Strahlung von der näheren und weiteren Umgebung des Brennflecks und der übrigen Röntgenröhre abzuschirmen. Dadurch wird die Strahlenausnutzung der Antikathode aber außerordentlich herabgesetzt, bei einem Abstand von einigen Zentimetern zwischen Spalt und Brennfleck, um mehrere Größenordnungen.

Nun ließen sich zwar leicht Röhren bauen, bei denen der Spalt A unmittelbar auf der Antikathode neben dem Brennfleck säße. Es könnte hierbei jedoch kaum verhindert werden, daß auch von den dem Brennfleck abgewandten Flächen der Spaltbacken wie auch von den Röhrenwänden Röntgenstrahlen ausgingen, die den Schutz der Spaltbacken unwirksam machten. Beides wäre vollkommen zu vermeiden, wenn man die Spaltbacken selbst zur Röhrenwand machte und den Spalt mittels dünner Leichtmetallfolien luftdicht abschlösse. Letztere lassen aber bei großer Nähe des Brennfleckes keine

höhere Strombelastung der Röhre zu und stören durch Absorption und Eigenstrahlung. Diese drei Momente gelten besonders von der Seitzschen Röntgenröhre[1]), bei der die Kathodenstrahlen direkt auf das Spaltfenster geworfen werden. Sie liefert, falls die Antikathodenfolie dick genug ist, um auch kräftige Bestrahlung zu vertragen, eine sehr homogene Strahlung, die scharf begrenzt ist von der Absorptions- und Emissionsgrenze des betr. Metalls, und eignet sich daher nur in seltenen Fällen zur Analyse. Immerhin gewährt sie weitaus die beste Anwendung der Rutherfordschen Methode.

Man sieht, daß die volle Ausnutzung der ökonomischen Vorteile der Rutherfordschen Methode für exakte vielseitige Spektraluntersuchungen technisch auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt. Dagegen ist es möglich, sie für die Zwecke der Analyse des härtesten Spektralgebietes mit der Lochkameramethode[2]) so zu kombinieren, daß sie einen ihrer theoretischen Vorteile, nämlich nur ein sehr kleines Kristallstückchen zu benötigen, beibehält, wobei freilich ihr gleich eingangs gekennzeichnetes Grundprinzip, auf dem ihre Ökonomie beruht, verloren geht. Die Beschreibung der neuen Modifikation folgt in der nachstehenden Arbeit von W. Friedrich und H. Seemann.

Bei einem Vergleich der Ökonomie sämtlicher für genaue Spektralmessungen geeigneten Methoden sind folgende Fragen bezüglich des Zweckes der Untersuchungen zu berücksichtigen: 1. Soll die anzuwendende Methode nur der Ausmessung der Wellenlänge dienen (qualitative Analyse)? oder auch 2. der Messung der Intensitätsverteilung (quantitative Analyse). 3. Soll im Fall 2 nur mittelharte und weiche Strahlung oder 4. auch harte und härteste untersucht werden?

Zunächst gilt für alle Methoden gemeinsam, daß die Strahlenausnutzung vom Brennfleck praktisch fast genau umgekehrt dem Quadrate seines Abstandes vom Spalt oder der Schneide (Schneidenmethode[3])) wächst. (Bei der Rutherfordschen Methode ist hier der an Stelle von A [Fig. 1] zu setzende Spalt gemeint.) In dieser Beziehung haben die älteren Methoden einen Vorteil, bei denen der Spalt der Antikathode am nächsten sitzt, da die Schneiden- und Lochkameramethode sowie die in der folgenden Arbeit zu beschreibende Fenstermethode in 1—3 cm Entfernung vor dem Spalt oder der Schneide eine Hilfsblende erfordern, die die direkte Projektion des Brennflecks auf das Spektrum verhindert. Merklich ist dieser Vorteil aber erst dann, wenn die Antikathode sehr nahe an den Spalt herangerückt werden kann, was im allgemeinen nur bei Spezialröntgenröhren (geerdeten Metallröhren, Vakuumspektrographen) möglich ist. Bei einem Vergleich der Ökonomie der verschiedenen Methoden handelt es sich also im wesentlichen um die mehr oder weniger vorteilhafte Ausnutzung des vom Spalt oder der Schneide ausgeschnürten Bündels (für Fig. 1 Spalt A). Dies hängt einfach davon ab, ob das Bündel bei jeder Kristallage vom Kristall vor oder hinter dem Spalt voll aufgefangen wird oder nicht. Hierin bestehen bei den verschiedenen Methoden große Unterschiede, die durch den verschiedenen Abstand der Kristalle vom Spalt und durch ihre Größe bedingt sind.

Bei der Rutherfordschen Methode wird das von A ausgeblendete Bündel immer voll ausgenutzt, wenn der Kristall lang genug ist. Die erforderliche Minimallänge nimmt ab proportional der Annäherung von A zu S (Fig. 1) und der Tangente des größten gewünschten Reflexionswinkels. Sie braucht daher für das kurzwellige Spektralgebiet nur wenige Millimeter zu betragen.

Bei der Schneidenmethode ist die Ausnutzung in allen Fällen eine vollkommene, mag der Kristall auch noch so schmal sein.

Bei der Lochkameramethode ist die Ausbeute um so größer und der Kristall kann um so kleiner sein, je näher er am Spalt sitzt, je mehr die Methode sich also der Schneidenmethode nähert. Sie ist praktisch vollkommen, wenn die Annäherung etwa 1 mm beträgt bei 3 cm langem ruhenden Kristall. Letzterer vermag dann das ganze Spektrum bis 2^0 Reflexionswinkel hinab gleichzeitig zu entwerfen. Da der Brennfleck einer gewöhnlichen Röhre aber relativ zum Spektrographen (senkrecht zur Strahlen- und zur Spaltrichtung) hin und her bewegt werden muß, um diesen Spektralbereich zu bestreichen, so kann man auch mit einem bedeutend kürzeren Kristall auskommen, wenn man ihn während der Aufnahme senkrecht zu seiner Oberfläche (oder auch schief dazu) parallel verschiebt, und zwar im gleichen Tempo, aber in entgegengesetzter Richtung wie die Röhre sich gegen die Kristalloberfläche bewegt.

Fig. 2 zeigt die Wirkung dieser Verschiebung. Die reflektierende Oberfläche des Kristalls K ist dort in den drei Stellungen I, II, III gezeichnet. Stände sie in der Lage III fest, während der Brennfleck der Röntgenröhre etwa von einem Punkte rechts vom oberen Buchstaben B nach λ_3 bewegt würde, so würde der Reflexions-

1) W. Seitz, diese Zeitschr. 10, 830, 1909 u. Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 505, 1909.
2) H. Seemann, diese Zeitschr. 18, 242, 1917.
3) H. Seemann, Ann. d. Phys. 49, 470, 1916.

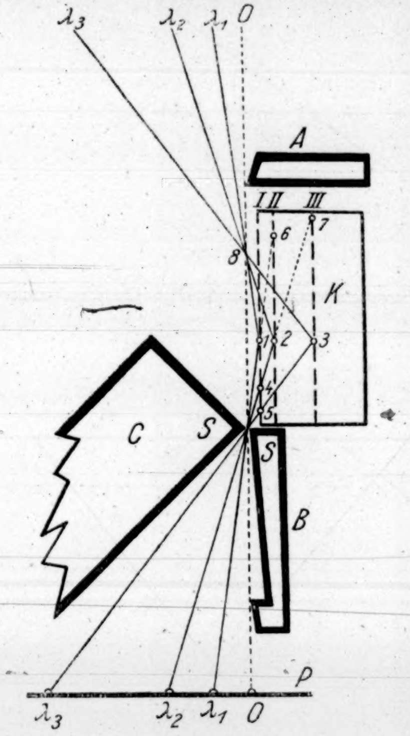

Fig. 2.

punkt der Wellenlänge λ_2 bei 7 liegen (wobei die Blende A fortzudenken ist) und der der Wellenlänge λ_3 bei 3. Die Wellenlänge λ_1 könnte nicht mehr reflektiert werden. Letzteres würde erst in der Stellung II bei 6 soeben erreicht werden. Noch kürzere Wellen könnten erst in der Stellung I und darüber hinaus reflektiert werden, wobei die längeren Wellen in 4 und 5 ihre Reflexionspunkte hätten.

Es ist demnach anzustreben, daß die Kristallfläche möglichst nahe an die Nullinie O herangerückt wird, falls man einen möglichst großen Wellenlängenbereich gleichzeitig, d. h. mit feststehendem Kristall, entwerfen will. In dieser Richtung ist jedoch oft dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Kristallkante unter 5 durch das Spalten oder Schleifen immer etwas gelitten hat und zu exakter Reflexion nicht zu gebrauchen ist. Um längere Wellen gut zu reflektieren, darf daher ein gewisser Abstand der Kristallfläche von O—O nicht unterschritten werden. Dadurch wird andererseits bedingt, daß K eine gewisse Minimallänge haben muß, um gleichzeitig auch kürzeste Wellen zu reflektieren.

Diese Forderung läßt sich in der oben angedeuteten Weise umgehen, indem K synchron mit dem Brennfleck in der Richtung 1⇆3 hin und her bewegt wird. Es läßt sich dabei (theoretisch) erreichen, daß der Reflexionspunkt aller Wellenlängen auf dieselbe Stelle 1, 2, 3 der bewegten Kristallfläche fällt, d. h. die Reflexionspunkte 1, 4, 5 der feststehenden Fläche I fallen bei geeigneter Bewegung auf die Punkte 1, 2, 3. Geht man von einer noch näher als I an O gelegenen Stellung aus, so fällt der gemeinsame Reflexionspunkt etwa in die Höhe von 4 oder 5.

Der Kristall kann demnach bei der gekennzeichneten Synchronbewegung nicht nur sehr klein sein, sondern kann auch nahe an SS sitzen. Dann kann die Blende A und somit auch die Röntgenröhre näher an SS herangebracht werden. A muß jedoch mindestens doppelt soweit von SS entfernt liegen als der Reflexionsfleck. Liegt letzterer bei 1, 2, 3, so darf A nicht näher als bei 8 liegen, da sonst die einfallenden zu reflektierenden Strahlen durch A abgeblendet werden.

Praktisch ließe es sich nur sehr schwer erreichen, daß der Reflexionspunkt bei Verschiebung von K genau an derselben Stelle der Kristallfläche stehen bliebe, da die Bogenbewegung, die der Brennfleck um SS (durch Drehung des Spektrographen um SS als Achse) beschreibt, keine lineare Funktion der Kristallverschiebung ist. Ein genaues Stehenbleiben des Reflexionsfleckes wäre aber auch gar nicht erwünscht. Vielmehr wird man die Verschiebung derart verringern, daß der Reflexionsfleck, der bei einem Brennfleck von endlicher Ausdehnung entsprechende Größen besitzt, etwas auf der Kristallfläche wandert, damit die Wirkung der Kristallfehler ausgeglichen wird.

Bei der Braggschen Methode (Fig. 3) mit und ohne Drehung des Kristalls fängt der Kristall das Bündel um so sicherer vollständig auf, je mehr er gegen die Strahlenrichtung geneigt steht (Kristallstellung K_1) und je spitzwinkliger das vom Brennfleck der Antikathode A einfallende Bündel ist. Um das härteste Spektralgebiet unbeeinträchtigt durch die direkte Projektion des Brennfleckes auf die Platte P zu entwerfen, ist ein spitzwinkliges Bündel nicht erforderlich, sofern man darauf verzichtet, das Spektrum nach zwei Seiten auf P zu entwerfen. Man läßt das Bündel etwas schief in SS einfallen und blendet durch die Hilfsblende B alle direkt auf das Spektrum gelangenden Strahlen ab.

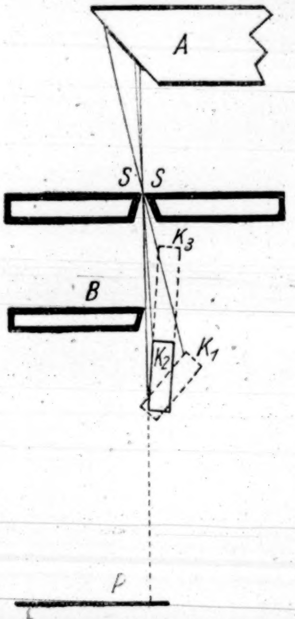

Fig. 3.

Man sieht aber, daß in einer Stellung K_2 des Kristalls, in der die kürzesten Wellenlängen reflektiert werden, nur dann das ganze Bündel voll aufgefangen wird, wenn der Kristall bis nahe an S heranreicht (K_3). Kristalle von solcher Länge ohne einseitige Krümmung und Fehler sind praktisch nicht vorhanden, da eigentlich nur Steinsalz auch wegen seiner hohen, aber trotzdem kaum ausreichenden Auflösung in Frage kommt. Ein schon recht großer fehlerfreier Kristall von 4 cm Länge fängt bei 3^0 Neigungswinkel von einem praktisch vorkommenden Bündel eines mittelgroßen Brennflecks in der Stellung der Fig. 3 nur einen kleinen Teil auf, der sich immer mehr vergrößert, je weiter er in die Lage K_1 gedreht wird. Zum Entwerfen des langwelligen Spektrums wird dagegen das ganze Bündel herangezogen. Es wird daher relativ heller als das härteste Spektralgebiet.

Die Braggsche fokussierende Drehmethode gibt demnach ein Bild der Helligkeitsverteilung im Spektrum, das unter Berücksichtigung der Kristallänge um so stärker korrigiert werden müßte, je weiter das einfallende Bündel geöffnet ist. Diese Korrektur stößt auf erhebliche Schwierigkeiten insofern, als die Helligkeits- und auch die spektrale Verteilung im Bündel selbst, d. h. im Brennfleck, ein unbekannter und zeitlich wechselnder Faktor ist. Man könnte ihn eliminieren, indem man die Röhre hin und her bewegt, wobei das Bündel durch eine zweite Hilfsblende gegenüber B, also einen zweiten weiteren Spalt bei B, begrenzt wird. Dadurch würde das Bündel bei einer Aufnahme von genügender Dauer (gegenüber der Drehperiode) gleichförmig dicht und spektral gleichförmig wirken.

Eine solche Drehbewegung bedeutet indessen eine erhebliche experimentelle Erschwerung. Meist wird es einfacher sein, das Bündel durch Neigen der Antikathode bzw. der strahlenden Fläche linienförmig schmal zu machen. Bei strahlenden Flächen mit rauher Oberfläche sind damit jedoch Helligkeitsverluste und Absorptionserscheinungen auf der Antikathode selbst verbunden. Außerdem fällt durch die Benutzung eines linienförmigen Bündels das Hauptcharakteristikum der Braggschen Drehmethode fort, das Fokussieren gleicher Wellenlängen eines beliebig weit geöffneten Bündels auf gleiche Punkte. Man erhält dann vielmehr die Drehmethode von Herweg[1]), bei der Spalt und Platte nicht gleich weit von der Drehachse des Kristalls entfernt zu sein brauchen. Man kann daher sagen, daß die fokussierende Drehmethode für quantitative Spektralanalyse im kurzwelligen Spektrum bei Benutzung der Fläche (001) von Steinsalz praktisch kaum brauchbar ist.

Die gleiche Störung wie die eben gekennzeichnete ist auch bei der Rutherfordschen Methode für Röntgenstrahlen zu berücksichtigen und zwar in noch höherem Maße, da bei der Drehmethode durch die Drehung des Kristalls bis zu einem gewissen Grade ein Ausgleich der Ungleichförmigkeit des Brennflecks erfolgt. Bei der erstgenannten Methode und auch bei der zweitgenannten, falls man den Kristall nicht dreht, ist die Helligkeitsverteilung im Spektrum vollkommen überlagert von der Helligkeits- und Härteverteilung im Brennfleck. Das Spektralbild ist in seinen Umrissen ein genaues, wenn auch nicht homozentrisches Projektionsbild des Brennflecks. Nur reichliche Hin- und Herbewegung der Röhre vor dem Spektrographen kann diesen Fehler beheben. Eine solche Bewegung ist praktisch sowieso notwendig, um einen größeren Spektralbereich zu entwerfen. Dadurch fällt ein weiterer Vorteil der ursprünglichen Rutherfordschen Methode fort. Bei der im folgenden beschriebenen Modifikation, die als eine Vereinigung der Lochkamera und der

1) J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 555, 1913 u. 16, 73, 1914.

Rutherfordschen Methode aufgefaßt werden kann, bestehen dafür andere Vorzüge, die praktisch wichtig sind.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. November 1918.)

Eine neue röntgenspektroskopische Methode.

Von W. Friedrich u. H. Seemann.

Das Wesen der neuen Methode, die hauptsächlich für die spektrale Untersuchung harter Strahlen gedacht ist, besteht darin, daß man auf das eine der beiden spiegelbildlichen Spektren, die von der in vorstehender Arbeit (Fig. 1) von Seemann beschriebene Modifikation, der Rutherfordschen Methode verzichtet. Dann fällt eine der Spaltbacken von A fort und der Kristall reflektiert nicht nur aus einer durch die Breite von A gegebenen Schichtdicke (vgl. die gestrichelten Strahlen in Fig. 1 der Seemannschen Arbeit), sondern aus seiner Gesamttiefe (vgl. Fig. 1 vorl. Arbeit.)

Die Tiefe, aus der heraus noch merkliche Strahlung in Fig. 1 auf die Platte gelangt, ist für sehr harte Strahlen schon bei Steinsalz ganz beträchtlich. Es wird für jede Wellenlänge ein Optimum der Kristalldicke bestehen, bei dem die einfallende Strahlung für die Reflexion am besten ausgenützt wird. Bei weichen Strahlen, z. B. die *Pt-L*-Linien würde die optimale Dicke nur einen kleinen Bruchteil eines Millimeters betragen, während sie bei den *Pt-K*-Linien bereits mehrere Millimeter ausmachte. Bei gegebener Dicke müßte für quantitative Spektraluntersuchungen eine Korrektion eingeführt werden im Vergleich zu den Resultaten der Methoden mit Oberflächenreflexion, abgesehen davon, daß absolut quantitativ-energetische Messungen auch mit diesen Methoden nicht ohne weiteres erreicht werden können. Der verschieden große Reflexionskoeffizient einer Netzebene für verschiedene Wellenlängen, die auch hier vorhandene Absorption in der für verschiedene Wellenlängen verschieden dicken wirksamen Kristallschicht bedingt gleichfalls Korrektionen, für die z. Z. noch die experimentellen und theoretischen Grundlagen fehlen[1]).

Ein weiterer Vorteil gegenüber der Braggschen und der Schneiden-Methode ist der, daß die Anordnung des Kristalls vor dem Spalt S die Breite der Linien, unabhängig von der Kristalldicke bzw. der Eindringungstiefe macht, wie

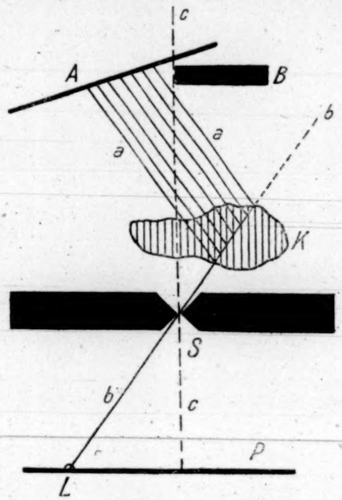

Fig. 1.

das auch bei der Rutherfordschen und der Lochkamera-Methode der Fall ist.

Fig. 1 zeigt das Prinzip. Es gelangen von der gesamten von der Strahlenquelle A ausgehenden Strahlung nur die von der gekennzeichneten Strukturfläche des Kristalls K unter einem bestimmten Winkel reflektierten Strahlen aa nach ihrer Reflexion durch den Spalt S hindurch und treffen die photographische Platte P in L. Der geometrische Ort aller derjenigen Reflexionspunkte derselben Wellenlänge und gleicher Ordnungszahl im ganzen Kristall, die durch S hindurch gelangen, ist also die Gerade b. Die anderen im ganzen Kristall an derselben Strukturfläche unter gleichen Winkeln reflektierten Strahlen derselben Wellenlänge und gleicher Ordnungszahl werden von den Spaltbacken abgefangen. Für andere Wellenlängen und Ordnungszahlen ist eine andere durch S hindurchgehende Gerade der geometrische Ort der wirksamen Reflexionspunkte.

Man sieht, daß der Kristall beliebige äußere Form haben kann, sofern er nur aus Gründen der Absorption nicht zu dick ist, und daß die Strahlenquelle beliebig breit sein kann. Für letztere gilt indessen die wichtige Beschränkung, daß sie nicht über die Nullinie c des Spektrums hinausreichen darf. c liegt in derjenigen Netzebene, in deren Verlängerung S liegt. Alle über c nach rechts hinausreichenden Punkte von A würden sich auf P innerhalb des Spektrums

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917.

projizieren und dieses überdecken, falls es bis nahe an c heranreicht. Da es technisch nicht möglich ist, einen scharf begrenzten Antikathodenbrennfleck herzustellen, über den hinaus die Strahlung vollkommen Null wird, so muß die scharfe Begrenzung der Linie c durch eine zwischen A und K aufgestellte Blende B erfolgen.

Technische Ausführung.

Beim Arbeiten mit sehr harten Strahlen, für die die beschriebene Methode hauptsächlich gedacht ist, sind verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu beachten, die bei weniger harten Strahlen nicht berücksichtigt zu werden brauchen, erstens zur Schwächung der Durchlässigkeit der äußersten Schneide in merklicher Tiefe und zweitens zur Vermeidung der Sekundärstrahlung der Blenden und Schneidenflächen. Letzteres ist deswegen bei sehr harter Strahlung wichtig, weil erst solche die Eigenstrahlung der Schwermetalle, aus denen die Blenden und die Schneiden bestehen (Pb, W, Au, Pt), kräftig erregen und sehr störende Verschleierung der photographischen Platten besonders dann hervorrufen, wenn man der höheren Auflösung wegen mit schwächer reflektierenden Strukturflächen arbeitet, z. B. mit der (012)-Fläche des Steinsalzes, deren Auflösung ca. $2^1/_4$-mal größer ist als die der (001)-Fläche.

Die Durchlässigkeit selbst von stumpfwinkligen Schneiden aus W und Pb hat sich als so erheblich erwiesen, daß bei einer Spaltweite etwa unter $^1/_3$ mm schon ein merklicher Teil der kürzesten Strahlung durch die Schneiden hindurchgeht und das Absorptionsspektrum des Schneidenmetalls ist dem ungefilterten Spektrum derart überlagert, daß von richtiger Wiedergabe der Intensitätsverteilung im Spektrum keine Rede mehr sein kann[1]). Um diesen Übelstand wirksam zu beheben, muß der Schneidenwinkel nahe an 180° gebracht werden oder doch wenigstens eine der beiden Schneidenflächen so aufgestellt werden, daß die härtesten reflektierten Strahlen sie fast streifend treffen bzw. durchstrahlen.

Wie Fig. 2 zeigt, wächst die Dicke CD der zu durchdringenden Metallschicht der dort gezeichneten Schneide S für einen Strahl f in gegebener Tiefe SC proportional dem ctg des Neigungswinkels γ, also sehr schnell bei sehr kleinen Werten von γ. Es ist daher viel vorteilhafter, selbst eine spitzwinklige Schneide so aufzustellen, daß eine der beiden Schneidenflächen der Strahlenrichtung fast gleich kommt, als eine mäßig stumpfwinklige Schneide, wie etwa

Fig. 2.

die in Fig. 2, symmetrisch in den Strahlengang zu bringen, d. h. so, daß $SE = SD$, denn dann wäre ED nur ein Bruchteil von CD der Fig. 2.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, wie weit dieses Prinzip sich bei der beschriebenen Methode verwirklichen läßt. Gleichzeitig zeigt sie auch deren praktische Ausführung und die Gestaltung der Hilfsblenden zur Vermeidung der Innenbestrahlung der Spaltflächen. Der in der Figur gewählte Winkelbereich, der maximal entworfen werden kann, ist der Deutlichkeit halber weit größer gewählt als für die Untersuchung härtester Strahlung erforderlich wäre. 10° würde genügen. Auch der Abstand des Kristalls K vom Hauptspalt S ist aus demselben Grunde relativ größer gezeichnet als in der praktischen Ausführung, wo er wenige Millimeter beträgt.

A ist der Grundriß der festen, B der der beweglichen Spaltbacke. S und M sind ihre Schneiden. Die Verschiebung von B gegen A kann parallel mittels Schlitten erfolgen, oder auch durch Drehung um eine senkrecht zur Zeichenebene etwa bei H liegende Achse. Die Ausblendung der einfallenden Strahlen in der Längsrichtung des Spaltes durch parallel zur Zeichenebene liegende Hilfsblenden ist derart zu denken, daß A und B nur so hoch sind wie es maximal erforderlich ist, d. i. etwa 5 mm, und oben und unten mit dicken Bleiplatten bedeckt sind, die mit von A nach B verlaufenden Nuten entsprechende Falze von A und B umgreifen, um zu verhindern, daß zwischen den Berührungsflächen Strahlen hindurchgelangen können. Die Kanten E, S, M, W sowie K sitzen an den Falzen und ragen in die Nuten hinein.

1) Lilienfeld, diese Zeitschr. 19, 514, 1918.

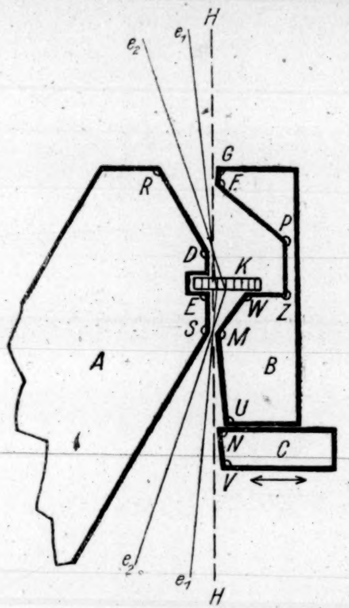

Fig. 3.

Durch den Spalt SM kann nur das an F und N vorbeigelassene schmale Strahlenbündel H direkt von der Antikathode auf die Platte gelangen. Es dient hauptsächlich zur Einstellung der Nullage des Spektrographen gegen die Röhre, indem der um die Achse S drehbare Apparat solange geschwenkt wird, bis ein etwa bei H (unten) aufgestellter Leuchtschirm aufleuchtet.

Die drei Kanten F, M, N können in einer Ebene liegen. Will man aber mit weitem Spalt arbeiten, ohne daß gleichzeitig in der Nullstellung ein breites Bündel zwischen FMN einerseits und S andererseits hindurchgelangt, so kann man C nach links verschieben, bis wenig oder gar keine Strahlen mehr direkt hindurch können. Dadurch wird die Verschleierung der Platte durch Sekundärstrahlen und durch Überstrahlung von der direkt getroffenen Platte wesentlich herabgesetzt.

Um zu verhindern, daß die Fläche MU von Strahlen getroffen wird, muß sie etwas gegen die Richtung H geneigt sein. Sie wird auch dann nicht getroffen, wenn die Strahlen aus der Richtung e_1 und e_2 einfallen, da die Kante D dies verhindert. Andererseits stört D die zu reflektierenden Strahlen solange nicht, als sie von E nicht weiter entfernt ist als von S, wie eine einfache Überlegung zeigt.

Dadurch, daß die Metallfläche SD parallel H liegt, wird erreicht, daß gerade die härtesten reflektierten Strahlen zwischen e_1 und H fast streifend über ES an S vorbeigelangen, also eine große Strecke im Metall zurücklegen müßten, um S in merklicher Tiefe zu durchstrahlen (vgl. oben).

Die Flächen FP, MW und ZP sind so geneigt und angeordnet, daß sie entweder von direkter Strahlung nicht getroffen werden (FP) oder daß ihre Sekundärstrahlen nicht durch SM hindurch auf die Platte gelangen können.

Unvermeidlich ist nur, daß die Fläche UM unmittelbar bei M geringe Sekundärstrahlung aus ihrem Innern in der Richtung e_1 und e_2 auf die Platte gelangen läßt, solange die Strahlenquelle sich innerhalb des sehr kleinen Winkels FMD befindet.

Die Kante D ist kein notwendiger Bestandteil der für die beschriebene Methode geeigneten Anordnung. Sie kann ohne weiteres fehlen. Der Block A kann z. B. in der Ebene ZWE abgeschnitten werden, ohne daß das Zustandekommen des Spektrums irgendwie verändert wird. Sie dient vielmehr lediglich dazu, die Fläche SE, die ja in der praktischen Ausführung, wie oben erwähnt, nur 1—2 mm lang ist, um mit einem möglichst kleinen Kristallstückchen auszukommen, noch um eine Kleinigkeit zu verlängern, dadurch undurchlässiger zu machen und das einfallende Gesamtstrahlenbündel zur Vermeidung überflüssiger Sekundärstrahlung auf das Mindestmaß zu beschränken. Außerdem ist das genaue Anschleifen der Fläche SE bedeutend leichter auszuführen, wenn die Schliffläche bis D reicht, also rund doppelt so lang ist.

Falls die Methode nur zur Untersuchung härterer Strahlen etwa von der Silberbandkante bis in die Nähe der Pt-K-Serie benutzt werden soll, könnte der Kristall bis unmittelbar an SM herangebracht werden, so daß E mit S und W mit M zusammenfallen, die Schneiden also spitzwinklig werden. Dann käme man mit einem Kristall aus, der wenig breiter als der Spalt zu sein brauchte, also z. B. auch mit Kristallnadeln. Zur Untersuchung des Kristallbaues, bei der es ja nicht auf große Härte der Strahlung ankommt, ist die Methode daher recht brauchbar, wenn sie auch technisch die Einfachheit der Schneidenmethode, die gleichfalls nur eines Kristallsplitterchens bedarf, nicht ganz erreicht, statt dessen aber Spektren liefert, deren Linienschärfe von der Durchlässigkeit der Kristalle unabhängig sind; ein Vorzug, der bei organischen Salzen schon eine erhebliche Rolle spielt[1]).

1) Vgl. Seemann, diese Zeitschr. **18**, 242, 1917.

Die neue Methode kann als eine Kombination der in der vorhergehenden Arbeit von Seemann beschriebenen Modifikation der Rutherfordschen mit der Lochkamera-Methode aufgefaßt werden. Die Ähnlichkeit mit letzterer tritt besonders dann hervor, wenn der Kristall dort während der Aufnahme senkrecht zu seiner reflektierenden Oberfläche parallel verschoben wird, um die Ungleichmäßigkeiten des Kristalls auszugleichen (vgl. Fig. 2 der vorstehenden Arbeit von Seemann). Dann ersetzt die Oberfläche sukzessive alle die in den Fig. 1 und 3 vorliegender Arbeit sowie Fig. 1 der genannten Seemannschen Arbeit durch Schraffierung angedeuteten Netzebenen des Kristalls. Der Unterschied der Reflexion in beiden Fällen ist nur der, daß die reflektierende Strukturschicht bei der Lochkameramethode nach der Seite der einfallenden und reflektierten Strahlen zu frei liegt, während sie bei der Methode Rutherfords und der hier beschriebenen im Innern des Kristalls liegt, so daß die einfallenden und reflektierten Strahlen durch Absorption geschwächt werden, wenn die Dicke der Kristallplatte ein Optimum überschreitet, das für harte Strahlen unverhältnismäßig größer ist als für weiche.

Der praktisch wichtigste Vorteil der neuen Methode, die wir Fenstermethode nennen möchten, besteht gegenüber der in anderer Beziehung überlegenen Lochkameramethode darin, daß nur ein sehr kleiner Kristall erforderlich ist, der sich außerordentlich viel leichter finden und aussuchen läßt als ein so großer, wie er für die letztgenannte Methode gerade für härteste Strahlung verwendet werden muß. Vor allem stört die langwellige einseitige Krümmung, die fast jedes größere Steinsalzstück auch bei sonst außerordentlicher Güte besitzt, nicht, da die reflektierende Schicht einen so kleinen Teil des Krümmungsbogens ausmacht, daß sie praktisch als ebenflächig gebaut betrachtet werden kann.

Die kleinen Strukturunregelmäßigkeiten können, wie bei allen anderen Methoden, auch hier durch Parallelverschiebung des Kristalls während der Aufnahme ausgeglichen werden oder auch durch eine beliebige Verrückung in Richtung der reflektierenden Strukturfläche, z. B. eine Drehung um eine senkrecht zur Strukturfläche stehende Achse.

Freiburg i. Br., Radiolog. Institut der Universitäts-Frauenklinik.

Würzburg, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 4. November 1918.)

Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes.

Von A. Korn.

XI.

Rasch veränderliche Felder.

1. Der Grund, aus welchem die Ableitung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes in den Abhandlungen II[1]) und III[2]) nur annäherungsweise gültig ist und die Ableitung ihre Gültigkeit verlieren kann, wenn den sichtbaren Geschwindigkeiten

$$u_0,\ v_0,\ w_0$$

sehr große Werte oder sehr große Ableitungen nach der Zeit zukommen, liegt darin, daß wir bei jener Ableitung für die Zerlegung der Geschwindigkeiten

$$\left.\begin{aligned} \mu u &= \mu_0 \left\{ u_0 + u_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi \right\}, \\ \mu v &= \mu_0 \left\{ v_0 + v_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi \right\}, \\ \mu w &= \mu_0 \left\{ w_0 + w_1 \cos\frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi \right\}, \end{aligned}\right| \quad (1)$$

verlangen mußten, daß die Produkte der Schwingungsdauer T mit den ersten und auch mit den zweiten[3]) Ableitungen der Größen

$$u_0,\ v_0,\ w_0;\ u_1,\ v_1,\ w_1;\ u_2,\ v_2,\ w_2$$

nach der Zeit t vernachlässigt werden dürfen; mit Rücksicht darauf, daß wir T als eine ganz außerordentlich kleine Schwingungsdauer annehmen, noch außerordentlich klein gegen alle uns bisher in der Physik bekannten Schwingungsdauern, können wir indessen die Ableitung der Gleichungen des elektromagnetischen Feldes auch dann noch als in erster Annäherung geltend annehmen, in denen die sichtbaren Geschwindigkeiten (wie z. B. bei den Kathodenstrahlen, α, β, γ Strahlen) zwar noch wesentlich kleiner als die Lichtgeschwindigkeit bleiben, aber bereits in die Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit kommen. Ebenso auch, wenn die Funktionen

$$u_1,\ v_1,\ w_1;\ u_2,\ v_2,\ w_2$$

von der Form werden:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \sum_j \left\{ \alpha_{j1}(x,y,z) \cos\frac{t}{\tau_j} 2\pi + \right. \\ &\quad \left. + \alpha_{j2}(x,y,z) \sin\frac{t}{\tau_j} 2\pi \right\}, \ldots, \\ u_2 &= \sum_j \left\{ a_{j1}(x,y,z) \cos\frac{t}{\tau_j} 2\pi + \right. \\ &\quad \left. + a_{j2}(x,y\,z) \sin\frac{t}{\tau_j} 2\pi \right\}, \ldots, \end{aligned}\right| \quad (2)$$

1) Diese Zeitschr. 18, 341, 1917.
2) Diese Zeitschr. 18, 504, 1917.
3) Diese Zeitschr. 18, 343, 1917.

wobei die τ_j kleine Schwingungsdauern sind, die aber im Verhältnis zu T noch außerordentlich groß sein sollen. Je nach der Größenordnung der τ_j werden wir von Hertzschen Schwingungen, von Schwingungen der Reststrahlen, der ultraroten Strahlen, der Lichtstrahlen, der ultravioletten Strahlen, der Röntgenstrahlen sprechen; auch in allen solchen Fällen werden noch in erster Annäherung die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial w_2}{\partial y} - \frac{\partial v_2}{\partial z} &= \frac{1}{c}\left\{\frac{\bar{d} u_1}{dt} - \frac{\partial u_0}{\partial x} u_1 - \right. \\ &\left. - \frac{\partial u_0}{\partial y} v_1 - \frac{\partial u_0}{\partial z} w_1\right\} + \frac{1}{c} u_0 \Theta_1, \ldots, \\ \frac{\partial w_1}{\partial y} - \frac{\partial v_1}{\partial z} &= -\frac{1}{c}\left\{\frac{\bar{d} u_2}{dt} - \frac{\partial u_0}{\partial x} u_2 - \right. \\ &\left. - \frac{\partial u_0}{\partial y} v_2 - \frac{\partial u_0}{\partial z} w_2\right\}, \ldots, \\ \frac{\bar{d} \theta_1}{dt} &= 0, \\ \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z} &= 0. \end{aligned}\right| \quad (3)$$

bestehen; die Theorie der Hertzschen Schwingungen, sowie die allgemeine Optik lassen sich in dem Sinne der Maxwellschen elektromagnetischen Theorie darstellen; nur ist jeder Begriff, jede Erscheinung mechanisch erklärt.

2. Die magnetooptischen Erscheinungen, vor allem die Erklärung der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, hatten für die elektromagnetische Theorie eine gewisse Schwierigkeit, und bereits Maxwell hatte daran gedacht, eine Erklärung darin zu suchen, daß magnetische Teilchen als rotierende Teilchen gedacht werden sollen, ohne irgendwelche plausible Gründe für diese neue Hypothese beizubringen. In diesen mechanischen Theorien ergibt sich von selbst, daß rasch rotierende Teilchen infolge der universellen Pulsation zu magnetischen Teilchen werden[1], und hierauf läßt sich dann eine konsequente Theorie der magnetooptischen Erscheinungen aufstellen, nicht nur der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, sondern auch des Zeemanschen Phänomens und des Kerrschen elektromagnetischen Phänomens. Die Theorie dieser magnetooptischen Erscheinungen habe ich früher, zusammen mit K. Stöckl, ausführlich unter Zugrundelegung meiner mechanischen Vorstellungen behandelt, und ich brauche hier nur darauf hinzuweisen[1]).

1) Vgl. Abhandlg. VI, diese Zeitschr. 19, 12, 1918.

3. Eine der größten Schwierigkeiten der elektromagnetischen Theorien, zu deren Überwindung die Relativitätstheorie die rettende Hand bot, liegt in dem merkwürdigen Gegensatze des Fizeauschen Versuchs über die Fortführung des Lichtes durch fließendes Wasser und des Michelsonschen Versuchs über die Lichterscheinungen auf der bewegten Erde; diese Schwierigkeit löst sich in der mechanischen Theorie in folgender Weise:

Zur Erklärung des Fizeauschen Versuchs handelt es sich im wesentlichen darum, nachzuweisen, daß der Lichtäther in einem bewegten Dielektrikum nicht die sichtbaren Geschwindigkeiten u_0, v_0, w_0 des Dielektrikums hat, sondern ruht, während nur die eingebetteten leitenden Teilchen, durch welche der Äther zum Dielektrikum wird, die sichtbare Bewegung vollführen. An ein wirkliches Ruhen des Äthers ist natürlich in der mechanischen Theorie nicht zu denken, indessen werden, wenn wir die Radien der leitenden, fortbewegten Teilchen außerordentlich klein annehmen, die durch die Bewegungen der Teilchen im Äther hervorgerufenen sichtbaren Geschwindigkeiten bereits in sehr kleinen Abständen von den Teilchen verschwindend klein sein, von der Ordnung einer Potenz der Größe

Radius der Teilchen/Zentraldistanz von den Teilchen.

Hierzu braucht man durchaus nicht anzunehmen, daß der Äther mit Bezug auf solche sichtbare Geschwindigkeiten u_0, v_0, w_0 völlig inkompressibel sei, wie wir es in großer Annäherung mit Bezug auf die raschen, die elektromagnetischen Erscheinungen bedingenden Schwingungen vorauszusetzen haben; es folgt das gleiche, auch wenn wir mit Bezug auf die sichtbaren Geschwindigkeiten eine gewisse Kompressibilität des Äthers zulassen.

Bei dem Michelsonschen Versuche über die Lichterscheinungen auf der bewegten Erde ist zu erklären, daß der Äther auf der bewegten Erde die sichtbaren Geschwindigkeiten der Erde besitzt. Dies steht nur in einem scheinbaren Gegensatze zu der vorher erwähnten Erklärung des Fizeauschen Versuchs: Denken wir uns in einem schwach kompressiblen[2])

1) A. Korn u. K. Stöckl, Studien zur Theorie der Lichterscheinungen.
a) Das Zeemansche Phänomen. Ann. d. Phys. (4) 8, 312, 1902.
b) Die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde. Ebd. (4) 9, 1138, 1902.
c) Das Kerrsche Phänomen. Ebd. (4) 12, 875, 1903.

2) Schwach kompressibel in bezug auf die sichtbaren Geschwindigkeiten u_0, v_0, w_0.

Medium eine Anzahl von starren Teilchen, welche sich alle mit der gleichen Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegen, so wird die für die Erklärung des Fizeauschen Versuchs zugrunde zu legende Erscheinung nur eintreten, solange die Anzahl der bewegten Teilchen unterhalb einer gewissen Grenze bleibt; je größer aber die Zahl der bewegten Teilchen wird, um so schlechter wird nach der Überschreitung der Grenze die zunächst gefundene Annäherung werden, und es wird mehr und mehr eine Mitnahme des umgebenden Mediums die Folge sein. Auf der bewegten Erde werden wir eine Mitnahme des Zwischenmediums anzunehmen haben; die sichtbaren Geschwindigkeiten u_0, v_0, w_0 werden aber mit der Entfernung von der Erde rasch zu Null abnehmen.

Der der Stokesschen Aberrationstheorie gemachte Vorwurf beruht im wesentlichen darauf, daß nach dieser Theorie anzunehmen wäre, daß u_0, v_0, w_0 nach den Gesetzen der Bewegung starrer Körper in einer inkompressiblen Flüssigkeit mit der Entfernung von der Erde abnehmen müßten; er ist hier nicht von Bedeutung, da wir eben in unserer mechanischen Theorie gar nicht völlige Inkompressibilität des Äthers für die sichtbaren Geschwindigkeiten u_0, v_0, w_0 postulieren, sondern nur für die raschen Schwingungsbewegungen von der kleinen Schwingungsdauer T.

Prinzipielle Schwierigkeiten für die Erklärung der Aberration, des Michelsonschen und des Fizeauschen Versuchs bestehen also für die mechanische Theorie nicht.

4. Es erhebt sich die Frage: Wird die Behandlung der ponderomotorischen Wirkungen, wie wir sie in Abhandlung IV[1]) und V[2]) betrachtet haben, in rasch veränderlichen Feldern eine Modifikation erleiden? Die Ableitung der wesentlichen Formeln für die ponderomotorischen Kräfte X_0, Y_0, Z_0, welche in einem elektromagnetischen Felde auf einen den Raum τ erfüllenden Leiter wirken:

$$\left.\begin{aligned} X_0 = \frac{1}{2}\mu_0 \int\limits_\tau \Big\{ u_1 \theta_0 - \Big[v_1\Big(\frac{\partial v_1}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial y}\Big) - \\ w_1\Big(\frac{\partial u_1}{\partial z} - \frac{\partial w_1}{\partial x}\Big)\Big]\Big\} d\tau \\ - \frac{1}{2}\mu_0 \int\limits_\tau \Big[v_2\Big(\frac{\partial v_2}{\partial x} - \frac{\partial u_2}{\partial y}\Big) - \\ - w_2\Big(\frac{\partial u_2}{\partial z} - \frac{\partial w_2}{\partial x}\Big)\Big] d\tau, \ldots \end{aligned}\right| \quad (4)$$

sind unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß die schwingenden Geschwindigkeiten

$$\hat{u} = u_1 \cos\frac{t}{T}2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T}2\pi, \ldots \quad (5)$$

im Äther wirbellos sind:

$$\hat{u} = \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial x}, \quad \hat{v} = \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial y}, \quad \hat{w} = \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial z}; \quad (6)$$

mit Rücksicht darauf aber, daß wir die Voraussetzung des universellen Dralles zugrunde legen:

$$\left.\begin{aligned} u &= u' + U', \ldots \\ U' &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} - a\Big(\frac{\partial W'}{\partial y} - \frac{\partial V'}{\partial z}\Big), \ldots \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wo

$$\frac{\overline{du'}}{dt} = \frac{\overline{dv'}}{dt} = \frac{\overline{dw'}}{dt} = 0 \quad (8)$$

und a außerordentlich klein ist, bleibt die Ableitung in erster Annäherung auch für den Fall zeitlicher Veränderungen des elektrischen Feldes gültig, in welchen die Wirbellosigkeit des Äthers nicht bestehen kann.

Besonders interessante Probleme bietet die Betrachtung der ponderomotorischen Wechselwirkung zweier bewegter Elektronen; zu den Coulombschen Kräften werden weitere Näherungsglieder hinzutreten, welche von der Ordnung der Größen

$$\frac{v^2}{c^2}, \quad \frac{v'^2}{c^2}$$

klein sind, wenn c die Lichtgeschwindigkeit, v und v' die Geschwindigkeiten der bewegten Elektronen bezeichnen. Diese Näherungsglieder stimmen, wenn man hier die Rechnungen durchführt, obgleich sie mit allen erfahrungsmäßigen Folgerungen für die ponderomotorischen und elektromotorischen Erscheinungen im Einklang sind[1]), im allgemeinen nicht mit den Näherungsgliedern überein, welche sich nach den Theorien von Einstein und Minkowski ergeben; es ist aber auch zu bedenken, daß die Einsteinsche Relativitätshypothese für unser mechanisches System nicht mehr besteht, wenn man in so radikaler Weise, wie es in jenen Theorien verlangt wird, von der Mechanik des Äthers abstrahiert[2]).

5. Für die elektromotorischen Wirkungen in Leitern wird man natürlich bei rasch veränderlichen Feldern nicht mehr, wie dies in Abhandlung X[3]) für langsam veränderliche Felder

1) Diese Zeitschr. 18, 539, 1917.
2) Diese Zeitschr. 18, 581, 1917.

1) Es ergibt sich die Möglichkeit, die Strömung in Leitern auch als elektrische Konvektion zu betrachten; die Folgerungen aus der letzteren Auffassung und aus den Grundgleichungen (17) (diese Zeitschr. 18, 344, 1917) für Leiter sind identisch.

2) Für den Fall, daß beide Elektronen sich gleichförmig mit derselben Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegen, habe ich die Rechnung in den Sitzber. der Berliner Math. Ges. (17, 3—8, 1918) durchgeführt.

3) Diese Zeitschr. 19, 426, 1918.

möglich war, den zeitlichen Ausgleich durch elektrostatische Kräfte vernachlässigen können; am bequemsten wird man stets nach den Formeln (4) in exakter Weise die Ausdrücke für die auf die Elektronen wirkenden Kräfte aufstellen und dann nach Hilfssatz 1 der Abhandlung X[1]) die Wirkungen der Reibung in Leitern berücksichtigen; man gelangt dann zu den erfahrungsmäßigen Formeln für die Elektrizitätsbewegung in Leitern auch für rasch veränderliche Felder.

6. Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch einen Einwand besprechen, welcher in der Theorie der rasch veränderlichen Felder nahe liegt, und dessen Entkräftung mit ziemlich tiefgehenden, mechanischen Untersuchungen zusammenhängt. Man könnte aus der Voraussetzung des universellen Dralles, wie sie durch die Gleichungen (7) und (8) dargestellt wird, leicht den Schluß ziehen, daß für die schwingenden Geschwindigkeiten

$$\hat{u} = u_1 \cos\frac{t}{T}2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T}2\pi, \ldots$$

in einer ersten Annäherung die Gleichungen

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial y} - \frac{\partial \hat{v}}{\partial z} = a\left\{\triangle \hat{u} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}}{\partial z}\right)\right\}, \ldots$$

bestehen müssen, daher für die

$$u_1,\ v_1,\ w_1;\quad u_2,\ v_2,\ w_2$$

die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial w_1}{\partial y} - \frac{\partial v_1}{\partial z} = a\left\{\triangle u_1 - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z}\right)\right\}, \ldots$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial y} - \frac{\partial v_2}{\partial z} = \triangle u_2, \ldots$$

Diese Gleichungen sind aber für rasch veränderliche Felder erfahrungsgemäß unrichtig. Es ist nun aber zu bemerken, daß der eben angeführte Schluß aus den Gleichungen (7) und (8) aus folgendem Grunde nicht gezogen werden darf:

Wenn wir die Zerlegungen

$$\mu u = \mu_0\left(u_0 + u_1 \cos\frac{t}{T}2\pi + u_2 \sin\frac{t}{T}2\pi\right), \ldots$$

$$U' = U'_0 + U'_1 \cos\frac{t}{T}2\pi + U'_2 \sin\frac{t}{T}2\pi, \ldots$$

vornehmen, können zwar bis auf kleine Größen

$$u_1 \text{ mit } U'_1, \ldots \quad u_2 \text{ mit } U'_2, \ldots$$

übereinstimmen, ebenso auch noch die ersten Ableitungen nach x, y, z; es ist aber nicht mehr erforderlich für unsere Theorie, daß die zweiten Ableitungen bis auf kleine Größen übereinstimmen; mit den zweiten Ableitungen der wahren Geschwindigkeiten muß man überhaupt sehr vorsichtig sein; wir wissen, daß wir z. B. in Leitern bei elektrischen Strömungen sehr rasche Wirbel mit entgegengesetzten Wirbelrichtungen nebeneinander in außerordentlich kleinen Volumenteilen anzunehmen haben; das ist natürlich nur möglich, wenn die Wirbelkomponenten streng genommen mit außerordentlich großen Ableitungen, für die Analyse bequemer als abteilungsweise stetig vorausgesetzt werden. Glücklicherweise sind in der von mir dargelegten Theorie solche Betrachtungen über die zweiten Ableitungen der wahren Geschwindigkeiten unnötig, sie decken aber, wenn man ihnen nachgeht, den inneren Grund auf, aus welchem man mit Schlüssen, wie in dem hier absichtlich besonders hervorgehobenen Einwand, vorsichtig sein muß.

(Eingegangen 26. September 1918.)

1) Diese Zeitschr. 19, 426, 1918.

Über den Sehraum.

Von Hans Witte.

Zweite Mitteilung: Zur Frage nach der scheinbaren Vergrößerung des Mondes usw. am Horizont.

1.

Vor einigen Monaten habe ich in dieser Zeitschrift einen Aufsatz über den Sehraum veröffentlicht, der mehrfach über das engere physikalische Gebiet hinausging[1]). Er hat mir aber gerade auch von Fachgenossen zahlreiche Zuschriften und Anfragen eingebracht[2]). So darf ich vielleicht einiges hinzufügen.

2.

Mit den Sehraumfragen hängt aufs engste zusammen die berühmte Frage: „Warum sieht der Mond usw. am Horizonte größer aus als im Zenit?" Einerseits ist diese Mondfrage der Ausgangspunkt gewesen für das Nachdenken über das räumliche Sehen allgemein. Anderseits haben sich die Erforscher der Mondfrage mehrfach genötigt gesehen, allgemeine Tatsachen des räumlichen Sehens heranzuziehen.

1) H. Witte, Über den Sehraum. Vorläufige Mitteilung über eine gemeinsam mit Herrn E. Laqueur unternommene Arbeit. Diese Zeitschr. 19, 142, 1918.

2) Besonderen Dank für freundliche Anregung schulde ich außer Herrn Laqueur, der von Gent aus an dem Fortgang meiner Arbeit weiteren fördernden Anteil nahm, den Herren Bielschowsky, Classen, Diesselhorst, Elster und Geitel, Hofmann, Kahle, Knopf, v. Kries, Löwenthal, Meinardus, Messer, Richarz, Schumann, v. Sterneck, Timerding, R. H. Weber.

An der scheinbaren Mondvergrößerung hat nun die Physik von jeher lebhaften Anteil genommen. Die irrigen Lehren des Altertums und Mittelalters von der vergrößernden Kraft der „Dünste" waren physikalisch. In der Neuzeit meinte Hobbes (1658), die gewölbte Grenze des Luftmeeres bilde das uns sichtbare Himmelsgewölbe, und an diese Wölbung verlegten wir den Mond und die andern Gestirne. Nach Reimann (1901) sehen wir diese Grenzfläche zwar nicht, aber eine engere, stärker gekrümmte Wölbung innerhalb der Luft, die äußerste Sichtgrenze, wagerecht etwa 50 km, senkrecht etwa 14—15 km. Beide Forscher erklären also die Täuschung durch eine ihr zugrundeliegende physikalische Wirklichkeit. Physikalisches ziehen aber vielfach auch diejenigen Erklärungsversuche heran, die ganz auf seelische Täuschungen hinausgehen; denn sie gründen die Täuschung der Seele z. B. auf Luftperspektive, Helligkeit, Farbe und andere äußere Wirklichkeiten mehr. Schließlich machen einige Erklärungen körperliche Ursachen im Beobachter namhaft: auch diese enden mit dem Bau und der Wirkungsweise des Auges bei physikalischen Bedingtheiten.

Da es sich also wenigstens zum Teil um physikalische Dinge handelt, kann man einen Entscheid nur erwarten, wenn man mißt. Die erste Meßfrage lautet naturgemäß: Welches ist der Zahlenbetrag der Vergrößerung? Wieviel erscheint der Mond am Horizont größer als im Zenit?

Solche Messungen hat zuerst Herr Reimann[1]) gemacht. Seinem Beispiele sind die Herren Pozděna[2]), Dember und Uibe[3]), A. Müller[4]) gefolgt. Alle diese Messungen enthalten eine besondere Schwierigkeit. Sie sichtbar zu machen, ist der Zweck dieser zweiten Mitteilung.

3.

Die Schwierigkeit besteht in folgendem: Das Meßverfahren gerät in einen augenscheinlichen groben Widerspruch mit dem Grundgedanken. Demjenigen Grundgedanken, auf dem die eigne Ansicht der Messenden sowie überhaupt alle diejenigen Erklärungsversuche, die ernstere Beachtung gefunden haben, fußen. Ich muß daher zunächst diesen Grundgedanken wiedergeben.

Er heißt kurz: „Je ferner, um so größer."

Das Netzhautbild oder der Sehwinkel (vgl. Fig. 1) des Mondes, der Sonne usw. ist praktisch immer gleich groß[1]). Sehen wir also den Mond am Horizont z. B. dreimal größer, so kann das nur dadurch kommen, daß wir ihn innerhalb seines starren Sehwinkelkegels dreimal weiter nach außen verlegen als im Zenit.

Fig. 1.

Weil wir den Horizontmond ferner glauben, deshalb sehen wir ihn größer.

Zum Belege nennt man Täuschungen an irdischen Dingen: Eine Fliege, die nahe dem Auge vorbeifliegt, wird, wenn man sich in der Entfernung irrt, für einen Sperling oder eine Schwalbe gehalten. Eine Schwalbe ebenso für einen fernen Adler.

Auch das richtige Sehen wirklich verschieden großer Dinge zieht man heran. Die beiden Kreise in der Fig. 1 mögen zwei wirklich verschieden große Äpfel bedeuten. Der eine ist dreimal größer als der andere, aber auch dreimal ferner. So machen sie im Auge das gleiche Netzhautbild, der Sehwinkel ist der gleiche. Trotzdem sehen wir den großen wirklich groß, den kleinen klein. Warum? Weil (gleichgültig, wie!) die Entfernung in unser Inneres eingeht. „Je ferner, um so größer!"

4.

Nun das Verfahren, nach dem Herr Reimann und seine Nachfolger die scheinbare Vergrößerung des Mondes messen. Wählen wir als Beispiel die Messungen von Herrn Pozděna.

Herr Pozděna nimmt zum Vergleich mit der Mondgröße eine Lampe. Die Lampe hängt 4 m vom Beobachter entfernt, ein Stück

1) Eugen Reimann, Die scheinbare Vergrößerung der Sonne und des Mondes am Horizont. Hirschberg 1901 und 1903. Auch Zeitschr. f. Psych. 30, 1 u. 161, 1902.

2) Rudolf F. Pozděna, Eine Methode zur experimentellen und konstruktiven Bestimmung der Form des Himmelsgewölbes. Zeitschr. f. Psych. 51, 200, 1909.

3) H. Dember und M. Uibe, Versuch einer physikalischen Lösung des Problems der sichtbaren Größenänderung von Sonne und Mond in verschiedenen Höhen über dem Horizont. Berichte der math.-physik. Klasse der Königl. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 69, 485, 1917. — Vgl. auch ebenda 391 u. 139, 1917.

4) Aloys Müller, Die Referenzflächen des Himmels und der Gestirne. Die Wissenschaft, Bd. 62, Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1918

1) Das Netzhautbild des Mondes etwa 0,13 mm, der Sehwinkel 31' 8" (in Fig. 1 übertrieben groß gezeichnet). Allgemeineres über Netzhautbild und Sehwinkel vgl. z. B. v. Helmholtz, Physiologische Optik, 3. Aufl., Bd. 1, S. 110, 1909. Hamburg und Leipzig; O. Zoth in Nagels Handbuch der Physiologie des Menschen Bd. 3, S. 344, Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1905.

seitlich[1]) von der jeweiligen Blickrichtung zum Monde. Man sieht also Mond und Lampe einigermaßen nahe nebeneinander, etwa nach Art der Fig. 2, so daß man bequem vergleichen

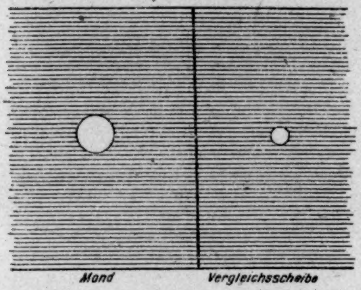

Fig. 2.

kann. Dem Beobachter zeigt die Lampe eine kreisrunde, gleichmäßig helle Scheibe, passend getönt, also einen Vergleichsmond. Die Größe der Vergleichsmondscheibe kann verändert werden. Sie wird nun solange größer und kleiner gemacht, bis der Beobachter sagt: Halt, so groß sieht augenblicklich der Mond aus.

Was findet nun Herr Pozděna?

Wenn der Mond tief steht, wird eine größere Vergleichsscheibe verlangt, als wenn er hoch steht. Das Größenverhältnis für die äußersten Grenzwerte beträgt etwa 2,6:1.

Also ganz wohl verständlich. Aber wie groß ist die Vergleichsscheibe?

Hier kommt das Merkwürdige. Zwischen den Grenzwerten, der größten und der kleinsten Vergleichsscheibe, liegt eine Scheibengröße, auf die Herr Pozděna selber besonders aufmerksam macht. Da ist die Scheibe nämlich gerade so groß, daß sie den Mond genau zudecken könnte, d. h. sie hat denselben Sehwinkel wie der Mond. Am Horizont ist der Sehwinkel der Vergleichsscheibe einen gewissen Betrag (etwa $^2/_5$) größer, nahe dem Zenit ungefähr ebensoviel kleiner; in dieser Mittelhöhe ist der Sehwinkel gleich, Mond und Vergleichsscheibe erzeugen im Auge ein gleichgroßes Bild.

Was bedeutet das?

Hier sind zwei Scheiben, die im Auge dasselbe Netzhautbild machen. Die eine (Vergleichsmond) nah, die andere (Mond selber) fern. Nun erinnern wir uns an den allgemeingültigen Grundsatz, der die ganzen Mondvergrößerungserklärungen trägt. Er heißt: „Je ferner, um so größer" — also muß doch die eine Scheibe klein aussehen, die andere groß!

Und welche Zahlen! Das kleine Scheibchen vorn, auf 4 m Entfernung, ist 36 mm groß. Die große leuchtende Kugel da hinten ist 100 Millionen mal so weit entfernt, rund 400 000 km, und demgemäß 100 Millionen mal so groß, 3600 km. Und beide sehen gleich groß aus!

Der Widerspruch liegt augenscheinlich offen da. Tatsächlich haben wir hier einen hundertmillionenfachen Unterschied der Entfernung und dementsprechend einen hundertmillionenfachen Unterschied der wirklichen Größe. Wie will man die scheinbare Vergrößerung am Monde, etwa 3 mal, mit dem vorausgesetzten Grundsatz „Je ferner, um so größer" erklären, wenn dieser Grundsatz für millionenfache wirkliche Vergrößerung — von 36 mm bis 3600 km, zwischen 4 m und 400 000 km wirklicher Entfernung — versagt?

5.

Noch mehr!

Der Grundsatz von dem Wachsen der scheinbaren Größe mit der Entfernung wird ja nun offenbar durch dies Ergebnis außerordentlich eingeengt. Er scheint nur gelten zu können unterhalb von 4 m. Dort sollte er gelten, wie das Beispiel von den Äpfeln zeigt. Aber bleibt das Apfelbeispiel nicht auch richtig, wenn der kleinere Apfel 2 m, der größere 6 m entfernt ist? Sehen wir nicht auch auf diese Entfernung den kleinen klein, den großen groß? Und werden bei den Täuschungen von Fliege, Schwalbe und Adler nicht ganz gewiß größere Entfernungen angenommen?

Kurz gesagt: Widerspricht die Einengung auf 4 m nicht einfach den Tatsachen? —

Anderseits: Bleibt es bei dem einengenden Schluß, dann würde also der Grundsatz „Je ferner, um so größer" von 4 m an bis 400 000 km hin augenscheinlich nicht gelten. Hat es nun überhaupt einen Sinn, zu erwarten, daß er hernach, in der Entfernung des Mondes, plötzlich wieder zu gelten anfängt?

Gewiß nicht. Denn je mehr wir uns in himmlische Entfernungen verlieren, um so mehr nimmt unsere Empfindlichkeit für Entfernungsunterschiede ab. Sonne und Mond in ihrem gegenseitigen Entfernungsverhältnis liefern selber das bekannteste Beispiel. Die Sonne ist 400 mal ferner als der Mond, wird aber nicht merklich ferner und nicht merklich größer gesehen.

[1]) Bei den Herren Dember und Uibe betrug der Winkel der beiden Blickrichtungen grundsätzlich mindestens 30°, bei Herrn Reimann 180°.

6.

Am merkwürdigsten erscheint schließlich das zahlenmäßige Endergebnis. Die genannten Forscher haben bei ihren Messungen für die Horizont-Vergrößerung des Mondes und der Sonne doch Werte erhalten, die im ganzen einen vernünftigen Eindruck machen und auch nicht gerade allzu erheblich voneinander abweichen. Sie bleiben sämtlich der alten Eulerschen Schätzung nach dem Augenmaß (2 bis 3 mal) nahe[1]).

Der Vollständigkeit halber seien noch folgende Zahlen hinzugefügt. Herrn Reimanns Scheibe (für die Sonne) war 34 cm groß und sah demgemäß bei gleichem Netzhautbild auf 38 m Entfernung so groß aus wie die Sonne; bei den Herren Dember und Uibe sind die Zahlen beinahe dieselben; Herr A. Müller, dessen neues Buch mir soeben während der Niederschrift zugeschickt wird, hat noch viel engere Maße als Herr Pozděna, die Vergleichssonne ist 53 cm vom Auge entfernt und bei Netzhautbildgleichheit nicht ganz 5 mm groß. Sehr verschieden sind aber die Höhen, unter denen die merkwürdige Gleichheit der Sehgröße bei gleichem Netzhautbild eintritt. Herr Reimann gibt an 55°, Herr Pozdena etwa 27°, aus Messungen der Herren Dember und Uibe errechnet sich z. B. 20°, aus Zahlen Herrn Müllers 29°, 38° u. a. m.

1) Euler, Briefe an eine deutsche Prinzessin, London 1775 (französisch), Bd. 3, 321.

Ob die Messungen und Schlüsse der genannten Forscher nach alledem erneut durchgedacht werden müssen, darf ich dem Urteil der Beteiligten überlassen[1]). Zunächst drängt sich die allgemeine Folgerung mehr auf: Da das Meßverfahren in Widerspruch tritt mit dem tragenden Grundgedanken, muß in den ganzen Zusammenhängen noch irgendein unbekanntes X stecken, das es vor aller Einzelarbeit aufzufinden gilt.

Die Schwierigkeit liegt in den Sehverhältnissen von Nähe und Ferne, Größe und Kleinheit. In den räumlichen Verhältnissen des Sehens: dem „Sehraum".

Der Sehraum ist das unbekannte X. Ehe der Sehraum nicht erforscht ist, darf man nicht hoffen, die Frage nach der scheinbaren Mondvergrößerung widerspruchsfrei und vollständig zu lösen. Für diese Tatsache ist der im Vorigen aufgedeckte Widerspruch der bündigste Beweis.

1) Die Herren Dember und Uibe haben auch versucht, Reimanns physikalische Gewölbetheorie zu festigen, indem sie sie mit Rayleighs Theorie vom Himmelsblau verbinden. Dazu möchte ich mir die Bemerkung erlauben, daß das Heranziehen von Rayleighs Theorie in dieser Weise auf Schwierigkeiten zu stoßen scheint. Auch sonst geben die außerordentlich anregenden Arbeiten der Herren Dember und Uibe sowie die grundlegende Arbeit von Herrn Reimann zu weiteren Überlegungen Anlaß, ich hoffe, darauf zurückkommen zu können.

(Eingegangen 6. Oktober 1918.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Metallographie.

Von Rudolf Ruer.

Außer den reinen Metallen zeigen auch zusammengesetzte Stoffe, und zwar nicht nur solche, die ausschließlich aus Metallen bestehen, metallischen Charakter. Zusammengesetzte Stoffe mit metallischen Eigenschaften werden als Metallegierungen oder kurzweg Legierungen bezeichnet. Unsere Kenntnisse über die Konstitution der Metallegierungen waren bis vor etwa zwei Jahrzehnten recht dürftig und unsicher, weil es bis dahin an geeigneten Untersuchungsmethoden fehlte. Die üblichen chemischen Methoden führen hier nicht zum Ziele, einmal weil die meisten Legierungen erst bei solch' hohen Temperaturen zu schmelzen beginnen, daß eine Trennung der einzelnen Bestandteile auf Grund ihres verschiedenen Aggregatzustandes durch Filtration oder Destillation nicht durchführbar ist. Man war daher ausschließlich auf die Untersuchung der vollständig erstarrten Legierungen angewiesen, doch ist auch bei diesen das allgemeinste chemische Trennungs- und Reinigungsverfahren, die Kristallisation, nicht anwendbar, da es unmöglich ist, metallische Stoffe in nichtmetallischen Stoffen ohne chemische Veränderung zu lösen. Man begnügte sich daher damit, jeweilig nur ein Strukturelement zu isolieren, indem man die fein zerteilte Legierung durch wiederholte Behandlung mit einem Reagenz, z. B. einer Säure, teilweise in Lösung brachte und die Zusammensetzung des verbleibenden Rückstandes ermittelte. Diese als Rückstandsanalyse bezeichnete Methode hat vielfach erfolgreiche An-

wendung gefunden, so isolierten Mylius, Förster und Schöne[1]) mit ihrer Hilfe das als Zementit bezeichnete Eisenkarbid Fe_3C. In zahlreichen anderen Fällen hat sie jedoch zu falschen Resultaten geführt. Der Grund für ihre Unzuverlässigkeit liegt in der Schwierigkeit, zu entscheiden, ob der erhaltene Rückstand einheitlicher Natur ist oder nicht. Diese Unsicherheit führte dazu, auch physikalische Untersuchungsmethoden heranzuziehen, beispielsweise bestimmte man in einer Legierungsreihe aus zwei Metallen die Dichte und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der prozentischen Zusammensetzung[2]). Doch führte auch dieser Weg nicht zum gewünschten Ziele.

Unterdessen hatte die Petrographie in der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen eine exakte Methode zur Bestimmung der einzelnen Mineralien, aus denen ein Gestein besteht, ausgebildet. Der direkten Übertragung dieser Methode auf die Untersuchung der Legierungen stand die Undurchsichtigkeit der Metalle entgegen. Man beseitigte dieses Hindernis, indem man die Legierungen nach entsprechender Vorbereitung anstatt in durchfallendem in reflektiertem Lichte untersuchte (Sorby 1864, Martens 1878). Dieses sogenannte mikrographische Verfahren bildet auch jetzt noch eines der wichtigsten Hilfsmittel metallographischer Forschung. Daß auch mit seiner Hilfe die völlige Aufklärung der Konstitution der Metallegierungen nicht gelang, liegt darin begründet, daß seine Anwendung auf die Untersuchung der vollständig erstarrten Legierungen beschränkt ist. Zum vollen Verständnis der sich darbietenden Strukturbilder ist man erst gelangt, seitdem man über eine Methode verfügt, die nicht nur über den Zustand der vollständig erstarrten Legierungen, sondern auch über ihre Entstehungsgeschichte unterrichtet. Es wird dieses durch systematische Erforschung der mit der Erstarrung der geschmolzenen Reguli und ihren späteren Umwandlungen verknüpften Wärmevorgänge erreicht. Daher hat sie Tammann als thermische Analyse bezeichnet. Ihre theoretische Grundlage beruht auf der von Willard Gibbs begründeten, von Roozeboom in ihrer Bedeutung zuerst erkannten und seinen experimentellen Forschungen zugrunde gelegten Lehre vom heterogenen Gleichgewichte, die in ihrer allgemeinen Formulierung auf die Gleichartigkeit der Vorgänge bei der Erstarrung metallischer und nichtmetallischer Schmelzen, wäßriger und anderer Lösungen hinwies. Dadurch war man berechtigt, die beim Studium von Vorgängen, welche wie die Erstarrung wäßriger Lösungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur stattfinden und ihrer Erforschung keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten entgegensetzen, gesammelten Erfahrungen auf Vorgänge, die bei hoher Temperatur stattfinden, zu übertragen.

Die Anwendbarkeit der Methode zur Untersuchung von Vorgängen, die sich bei hohen Temperaturen vollziehen, ist an das Vorhandensein eines geeigneten Temperaturmeßinstrumentes geknüpft. Das von Le Chatelier angegebene Thermoelement, dessen einer Draht aus Platin, dessen anderer aus einer Legierung von 90 Proz. Platin und 10 Proz. Rhodium besteht, kann zu exakten Temperaturbestimmungen bis zu 1600° C benutzt werden. Zur Erzielung derartig hoher Temperaturen dienen elektrisch geheizte Öfen.

Die mikrographischen und thermischen Methoden kontrollieren sich in ihren Resultaten gegenseitig. Als erstes mit ihrer Hilfe gewonnenes Resultat sei vorweg genommen, daß aus dem Schmelzfluß erstarrte Legierungen niemals amorph sind, sondern stets ein kristallinisches Gefüge aufweisen.

§ 1.

Heterogene Gleichgewichte.

Mit dem Ausdruck chemisches System verbindet man den Begriff der Abgeschlossenheit, dergestalt, daß man berechtigt ist, von der Wirkung der Außenwelt auf die das System zusammensetzenden Stoffe abzusehen und sie gesondert zu betrachten. Wenn ein System, beliebig lange sich selbst überlassen, keine Veränderung erleidet, so sagen wir, es befindet sich im Gleichgewicht. Dieses Kriterium ist theoretisch hinreichend, kann praktisch jedoch in gewissen Fällen, wenn nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der beteiligten Stoffe außerordentlich gering ist, zu Irrtümern führen. Ein bekanntes Beispiel dafür liefert ein Gemenge aus Wasserstoff und Sauerstoff, das bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang ohne nachweisbare Veränderung aufbewahrt, jedoch durch kurze Erhitzung an einer einzigen Stelle zur Explosion gebracht werden kann. Zur Unterscheidung der im Nachfolgenden ausschließlich berücksichtigten wirklichen Gleichgewichte von den durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit bewirkten scheinbaren Gleichgewichten dient als Kriterium, daß die bei Wärmezufuhr oder Volumenvergrößerung in der einen Richtung verlaufenden Vorgänge

1) Mylius, Förster und Schöne, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 13, 38, 1896.
2) Matthiessen, Pogg. Ann. 110, 190, 1860.

sich bei Wärmeentziehung oder Volumenverkleinerung in der entgegengesetzten Richtung vollziehen. Derartige Vorgänge werden als umkehrbare oder reversible bezeichnet.

Der im Vorstehenden als Gleichgewicht bezeichnete Zustand eines Systems muß eine gewisse Stabilität besitzen, da er sonst nicht über einen längeren Zeitraum fortbestehen könnte. Daraus ergibt sich, daß Wärmezufuhr in einem im Gleichgewichte befindlichen Systeme nur solche Vorgänge hervorrufen kann, die Wärme binden, und entsprechend Wärmeentziehung nur solche, die Wärme entwickeln. Gesetzt nämlich, es werde durch Wärmezufuhr ein Vorgang eingeleitet, der Wärme liefert, so würde durch die hierdurch gelieferte Wärmemenge ein weiteres Fortschreiten dieses Vorganges und damit weitere Wärmeentwicklung bewirkt werden. Das System würde bei der geringsten Temperaturerhöhung unter weiterem freiwilligen Steigen der Temperatur in einen anderen Zustand übergehen. Wir hätten ein instabiles System vor uns.

Der obige Satz ist von van't Hoff als principe de l'équilibre mobile bezeichnet worden.

In analoger Weise ergibt sich, daß Komprimierung eines im Gleichgewichte befindlichen Systems nur solche Vorgänge hervorrufen kann, die mit Volumenverminderung verknüpft sind, und daß Expandierung des Systems die entgegengesetzte Wirkung haben muß.

Beide Sätze werden häufig unter der Bezeichnung „Le Chateliersches Prinzip" zusammengefaßt.

In einem im Gleichgewichte befindlichen System müssen Druck und Temperatur in allen Teilen gleich sein. Häufig besteht eine solche Übereinstimmung auch bezüglich aller anderen Eigenschaften des Systems. So besteht in einem Gemenge verschiedener Gase nicht eher Gleichgewicht, als bis die Zusammensetzung in allen Teilen dieselbe geworden ist. Der gleiche als Diffusion bezeichnete Vorgang bewirkt, daß auch die in einer Lösung gegebenenfalls bestehenden Konzentrationsunterschiede das Bestreben haben, sich auszugleichen, und dasselbe gilt für einen Kristall, wenngleich hier die Diffusion meistens so langsam verläuft, daß sie sich der Beobachtung entzieht. In allen diesen Fällen befindet sich das System nicht eher im Gleichgewicht, als bis seine Eigenschaften in allen seinen Teilen, soweit man sie durch mechanische Mittel voneinander trennen kann, die gleichen sind. Wir nennen ein solches System ein homogenes.

In anderen Fällen, z. B. wenn man eine Flüssigkeit mit einer größeren Menge eines kristallisierten Körpers zusammenbringt, als sie zu lösen vermag, tritt ein solcher Endzustand nicht ein. Das System besteht vielmehr nach erreichtem Gleichgewichte aus einem flüssigen und einem kristallisierten Teile, nämlich der gesättigten Lösung und dem ungelöst gebliebenen Reste der Kristalle, die man durch mechanische Mittel, etwa durch Filtrieren, voneinander trennen kann. Ein solches System nennt man ein heterogenes System und bezeichnet nach Willard Gibbs[1]) die voneinander verschiedenen, in sich homogenen Teile, aus denen es besteht, als Phasen des betreffenden Systems. Ein homogenes System besteht also aus einer einzigen Phase, ein heterogenes aus mindestens zwei Phasen.

Nach der Zahl der das System zusammensetzenden unabhängigen, d. h. nach Willkür veränderlichen Bestandteile oder kurzweg Komponenten unterscheidet man die Systeme als Einstoffsysteme, Zweistoffsysteme oder binäre Systeme, Dreistoffsysteme oder ternäre Systeme usw. Ein System besitzt so viele unabhängige Bestandteile, als verschiedene Stoffe notwendig und hinreichend sind, um jede einzelne Phase des Systems herstellen zu können. Die Zahl derselben ist daher nicht eher anzugeben, bevor man die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase des zu untersuchenden Systems kennt. Bei Metallegierungen ist jedoch die Anzahl der unabhängigen Bestandteile gleich der der vorhandenen Metalle, wenigstens sofern sich die Untersuchung auf alle möglichen Kombinationen der betreffenden Metalle miteinander erstrecken soll.

Als erste Gleichgewichtsbedingung für ein heterogenes System ergibt sich, abgesehen von der Gleichheit von Druck und Temperatur in allen seinen Teilen, die Forderung, daß jede der einzelnen Phasen, aus denen es besteht, für sich im Gleichgewichte ist. Dazu kommt als weitere Gleichgewichtsbedingung hinzu, daß die Phasen miteinander im Gleichgewichte sind. In dieser Hinsicht sind folgende zwei Sätze von Wichtigkeit:

1. Das Gleichgewicht ist unabhängig von der Masse der einzelnen Phasen.

So ist die Zusammensetzung einer mit einer Kristallart im Gleichgewicht befindlichen, d. h. mit ihr gesättigten Lösung unabhängig von der Menge der ungelöst gebliebenen Kristalle. Daraus folgt, daß man jede einzelne Kristallart als nur eine Phase zu zählen hat, da nach eingetretener Sättigung Zusatz von weiteren Kristallen auf das Gleichgewicht, d. h. hier auf die Zu-

1) Willard Gibbs, Transactions of the Connecticut Acad. III, 108 und 343, (1874—1878), übersetzt („Thermodynamische Studien") von W. Ostwald. Leipzig 1892.

sammensetzung der Lösung, keinen Einfluß hat. Voraussetzung für die strenge Gültigkeit des Satzes ist, daß die Zerteilung einer Phase nicht so weit getrieben werden darf, daß die Oberflächenenergie wesentlich in Betracht kommt.

2. Zwei Phasen, die mit derselben dritten im Gleichgewichte sind, sind auch miteinander im Gleichgewichte.

Hiernach ist es für das Gleichgewicht belanglos, welche Phasen miteinander in direkter Berührung sind. Man hat daher diesen Satz auch in der Form ausgesprochen, daß das Gleichgewicht unabhängig von der Anordnung der Phasen ist. Er läßt sich auf folgende Weise begründen. In einem aus zwei in direkter Berührung miteinander befindlichen Phasen *A* und *B* (Fig. 1) bestehenden Systeme herrscht definitions-

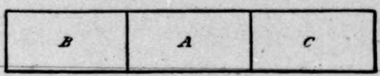

Fig. 1.

gemäß (s. § 1 am Anfang, S. 65) Gleichgewicht, wenn es, sich selbst überlassen, keine Veränderung erleidet. Es darf demnach kein Bestandteil aus der einen in die andere Phase übertreten, d. h. die chemische Affinität (etwa gemessen in Volt) der Phase *A* zu jeder Komponente muß ebenso groß sein, wie die der Phase *B* zu der gleichen Komponente. Dieselben Gleichgewichtsbedingungen gelten für die gleichfalls in direkter Berührung befindlichen Phasen *A* und *C*, sind auch sie erfüllt, so sind sie auch für die durch Phase *A* getrennten Phasen *B* und *C* erfüllt, d. h. auch diese beiden Phasen befinden sich im Gleichgewichte.

Es könnte nötig erscheinen, den Fall zu betrachten, daß eine Phase *A* sich mit einer Phase *B* im Gleichgewichte befände, welche einen oder mehrere der in *A* enthaltenen Stoffe nicht enthielte, indem ihre Affinität zu diesen Stoffen Null wäre. Auch in solchem Falle würde die Phase *B* mit jeder Phase im Gleichgewichte sein, die sich mit *A* im Gleichgewichte befindet. Doch erscheint die Betrachtung derartiger Fälle aus dem Grunde überflüssig, weil die Affinität einer Phase zu ihren Bestandteilen mit abnehmendem Gehalte an denselben wächst und theoretisch beim Gehalte Null unendlich groß wird. Jede Phase enthält also alle in dem betreffenden System auftretenden Bestandteile, wenn auch unter Umständen in unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit liegenden Beträgen.

Nach Obigem ist das Gleichgewicht eines Systems charakterisiert durch den Druck, unter dem es steht, durch seine Temperatur und die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase, während die Massen der einzelnen Phasen sowie ihre Anordnung für das Gleichgewicht nicht von Belang sind.

Wir wollen nun im folgenden den Druck stets unverändert gleich einer Atmosphäre setzen, indem wir annehmen, daß die Bestimmungen in mit der Atmosphäre kommunizierenden Gefäßen ausgeführt werden. Die Schwankungen des Atmosphärendruckes, den wir als mechanischen, auf der Schmelze lastenden Druck ansehen, sollen hier unberücksichtigt bleiben. Wir sind dazu berechtigt, solange wir nur solche Gleichgewichte betrachten, an denen die gasförmige Phase nicht beteiligt ist, da in diesem Falle die durch die Änderung des Luftdruckes bewirkte Änderung der Gleichgewichtstemperatur weit unterhalb der bei gewöhnlichen Temperaturbestimmungen auftretenden Fehler liegt.

Auf dem Satz von der Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der Masse der Phasen beruht die von Roozeboom herrührende Einteilung der heterogenen Gleichgewichte in vollständige und unvollständige, je nachdem Zuführung oder Entziehung von Wärme bei konstant gehaltenem Drucke eine Änderung der Massen, nicht aber der Zusammensetzung der koëxistierenden (d. h. im Gleichgewicht befindlichen) Phasen oder auch eine Änderung der Zusammensetzung wenigstens einer Phase bewirkt. Im ersten Falle muß bei konstant gehaltenem Druck trotz Änderung des Wärmeinhalts des Systems die Temperatur solange konstant bleiben, bis eine der vorhandenen Phasen aufgezehrt ist; im zweiten Falle muß mit der Änderung des Wärmeinhalts des Systems bei konstant gehaltenem Druck eine Änderung der Gleichgewichtstemperatur verknüpft sein.

Voraussetzung ist hierbei, daß das System während der Zuführung und Entziehung von Wärme jederzeit im Gleichgewichte ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit des durch die Änderung des Wärmeinhalts hervorgerufenen Vorganges muß daher so groß sein, daß sie die Geschwindigkeit der Zufuhr und Abgabe von Wärme in jedem Falle übertrifft, sie muß ausschließlich „durch den Wärmefluß reguliert werden".

Das Auftreten vollständiger Gleichgewichte läßt sich mit Hilfe der Gibbsschen Phasenregel aus der Anzahl der unabhängigen Bestandteile und der Phasen des Systems vorhersagen.

Der Zustand einer einzelnen im Gleichgewichte befindlichen Phase ist bestimmt durch den Druck, die Temperatur und die Massen

der in ihr enthaltenen unabhängigen Bestandteile. Da das Gleichgewicht unabhängig von der Masse der einzelnen Phasen ist, so genügt es, statt der absoluten Massen der verschiedenen Komponenten deren relative Massen, d. h. deren Massen bezogen auf die Gesamtmasse 1, welche Konzentrationen genannt werden sollen, anzugeben, wozu bei n Bestandteilen die Kenntnis von $n-1$ Konzentrationen erforderlich ist. Über diese $n-1$ Konzentrationen, ferner über den Druck und die Temperatur, im ganzen über $n+1$ Variable, welche den Zustand einer im Gleichgewichte befindlichen Phase bestimmen, kann frei verfügt werden, d. h. sie können jede für sich innerhalb gewisser Grenzen willkürlich geändert werden, ohne eine diskontinuierliche Veränderung, beispielsweise das Auftreten einer neuen Phase zu bewirken. Man drückt das auch auf folgende Weise aus: Ein aus einer einzigen Phase bestehendes System mit n Komponenten hat $n+1$ Freiheitsgrade.

Wenn diese Phase mit einer zweiten aus den gleichen Komponenten bestehenden Phase koëxistiert, so besteht außer Gleichheit des Druckes und der Temperatur nach S. 67 auch Gleichheit der chemischen Affinitäten beider Phasen zu jeder der n Komponenten. Diese chemischen Affinitäten müssen Funktionen der $n+1$ Variablen sein, welche die Eigenschaften der betreffenden Phase bestimmen. Die Koëxistenz mit einer zweiten Phase erfordert also die Erfüllung von $n+2$ Gleichungen, mithin einer Gleichung mehr, als die $n+1$ betragende Anzahl neuer Variablen, die durch das Hinzutreten der zweiten Phase eingeführt werden, sie reduziert demnach die Anzahl der Variablen, über die für die einzelne Phase frei verfügt werden kann, von $n+1$ auf n. Mit anderen Worten, durch das Hinzutreten einer zweiten Phase büßt das System einen Freiheitsgrad ein. Das Gleiche gilt für das Hinzutreten jeder weiteren Phase, da diese nur mit der ersten verglichen zu werden braucht. Besteht das System mit n Komponenten aus p Phasen, so können wir $p-1$ Phasen als neu hinzugetreten ansehen, und die Anzahl der Freiheitsgrade f des Systems ist gleich den $n+1$ Freiheitsgraden der ersten Phase, vermindert um die $p-1$ Freiheitsgrade, welche durch das Hinzutreten von $p-1$ Phasen verloren gehen:

$$f = n + 1 - (p - 1) \text{ oder}$$
$$f = n - p + 2.$$

Diese Gleichung wird als Gibbssche Phasenregel bezeichnet.

Das Verhalten eines Systems wird in weitgehendem Maße durch die Zahl seiner Freiheitsgrade bestimmt, welche nach der Phasenregel die Differenz zwischen der Zahl der Komponenten und der Zahl der Phasen um zwei übertrifft. Da die Zahl der Freiheitsgrade nicht negativ werden kann, so beträgt in einem n Komponenten enthaltenden Systeme die Anzahl der koëxistierenden Phasen höchstens $n+2$. Das System besitzt dann keinen Freiheitsgrad, d. h. Druck, Temperatur und Zusammensetzung der einzelnen Phasen sind vollkommen festgelegt und können nicht verändert werden, bevor eine der Phasen aus dem Systeme verschwunden ist. Daher rührt die zuweilen in der Literatur vorkommende Bezeichnung eines solchen Systems als „nonvariantes System".

Indem wir (s. S. 67) den auf der Schmelze lastenden Gasdruck als mechanischen Druck auffassen und ihn konstant $=1$ Atm. setzen, sehen wir die Gasphase als nicht vorhanden an und begeben uns der Verfügung über den Druck als Variable, mithin eines Freiheitsgrades. Unter diesen Umständen können in einem im Gleichgewichte befindlichen Systeme mit n Komponenten höchstens $n+1$ Phasen gleichzeitig vorhanden sein. Sind sie vorhanden, so sind bei konstant gehaltenem Druck Temperatur und Zusammensetzung der einzelnen Phasen bestimmt und kann Zuführung oder Entziehung von Wärme keine Temperatur- und Konzentrationsänderungen, sondern nur eine Änderung der Menge der einzelnen Phasen hervorbringen, bis eine der Phasen vollständig aufgezehrt ist. Wir erkennen, daß das Gleichgewicht eines n-Stoffsystems mit $n+1$ Phasen ein vollständiges ist, und daß es beim Verluste einer Phase in ein unvollständiges übergeht. Ein vollständiges Gleichgewicht besitzt noch einen Freiheitsgrad, da der auf dem System lastende Druck verändert werden kann, wodurch eine Veränderung der Gleichgewichtstemperatur und ev. auch der Zusammensetzung einer oder mehrerer Phasen bewirkt wird. Daher wird ein solches System häufig ein monovariantes System genannt, zum Unterschiede von den Systemen mit mehr Freiheitsgraden, die nach der Zahl derselben als divariante, trivariante usw. bezeichnet werden, und von uns unter dem Namen „unvollständige Gleichgewichte" zusammengefaßt worden sind.

Anstatt der Druckes kann man auch die Temperatur als konstant annehmen und Vorgänge betrachten, die durch Volumenänderungen bewirkt werden. Je nachdem hierbei der Druck konstant bleibt oder nicht, wird man zu einer analogen Unterscheidung von vollständigen und unvollständigen Gleichgewichten geführt.

Sind in einem Systeme mehr Phasen vorhanden, als die Phasenregel zuläßt, so kann es sich nicht im Gleichgewichte befinden. Nach der Phasenregel ist in einem n-Stoffsystem die Koëxistenz von $n+1$ flüssigen oder kristallisierten Phasen nur möglich bei der dem herrschenden Druck entsprechenden Gleichgewichtstemperatur. Befindet sich ein System bei höherer oder tieferer Temperatur, so muß eine der Phasen aufgezehrt sein. Daher kann ein im Gleichgewichte befindliches reines Metall in erstarrtem Zustande höchstens eine Kristallart, eine binäre Legierung höchstens zwei, eine ternäre Legierung höchstens drei Kristallarten enthalten. Eine Ausnahme hiervon könnte nur dann eintreten, wenn die Temperatur der Legierung zufällig mit der Temperatur eines vollständigen Gleichgewichts übereinstimmte. In solchem Falle müßte eine geringe Abkühlung oder Erwärmung das Verschwinden mindestens einer Kristallart bewirken.

§ 2.

Einstoffsysteme.

Zu den Einstoffsystemen gehören in erster Linie diejenigen, die aus nur einem Elemente bestehen. Wenn wir die Elemente als unzerlegbar ansprechen, drücken wir aus, daß innerhalb des erforschten Temperatur- und Druckgebietes die koëxistierenden Phasen eines aus nur einem Elemente aufgebauten Systems stets die gleiche Zusammensetzung haben. Es gibt aber auch aus zwei oder mehr Elementen bestehende Mischungen, welche innerhalb eines zwar begrenzten, aber nicht unendlich kleinen Temperatur- und Druckgebietes ein den Elementen analoges Verhalten zeigen. Innerhalb dieses Temperatur- und Druckgebietes gehören die aus einer solchen Mischung, die man als chemische Verbindung bezeichnet, aufgebauten Systeme gleichfalls zu den Einstoffsystemen.

Es geht aus Obigem hervor, daß das Gleichgewicht zwischen den Phasen eines Einstoffsystems niemals ein unvollständiges sein kann, da eben keine der koëxistierenden Phasen eine Änderung ihrer Zusammensetzung erleiden kann. Daher finden bei gegebenem Drucke alle Zustandsänderungen bei einer bestimmten unveränderlichen Temperatur statt.

Die für uns in Betracht kommenden Umwandlungen sind das Schmelzen und Kristallisieren, sowie der Übergang einer Kristallart in eine andere, die sogenannten polymorphen Umwandlungen. Jeder dieser Vorgänge findet bei reinen Stoffen unter Atmosphärendruck bei einer bestimmten unveränderlichen Temperatur statt, die man als Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt und als Umwandlungspunkt bezeichnet. Nur in diesen Punkten sind zwei Formen des reinen Stoffes im Gleichgewichte miteinander und können demgemäß in einem gegen Wärmezufuhr und Wärmeentziehung abgeschlossenen Systeme beliebig lange nebeneinander existieren, sie sind beide stabil. Bei allen anderen Temperaturen ist nur eine Form stabil, so oberhalb des Schmelzpunktes die Schmelze, unterhalb desselben die Kristallart. Führen wir einem aus zwei Phasen (Formen) bestehenden Einstoffsysteme Wärme zu oder ab, so vermehrt sich die Menge der einen, es vermindert sich die Menge der anderen Phase; aber keine der Phasen ändert ihre Zusammensetzung. Die Temperatur bleibt mithin so lange unverändert, bis die eine Phase vollständig verschwunden ist. Dann erst bringt weitere Änderung des Wärmeinhalts eine Änderung der Temperatur hervor.

Wegen der dieser Betrachtung zugrunde liegenden Voraussetzung, daß das System sich jederzeit im Gleichgewichte befindet, muß von dem Auftreten von Unterkühlungen und Überhitzungen abgesehen werden. Aus dem gleichen Grunde kommen von den polymorphen Umwandlungen nur die sog. umkehrbaren (enantiotropen) in Betracht. Man versteht darunter solche Umwandlungen, die bei Wärmezufuhr in der einen, bei Wärmeentziehung in der entgegengesetzten Richtung verlaufen und danach eine vollkommene Analogie zum Schmelzen und Kristallisieren zeigen.

Die bequemste Methode zur Ermittlung der Schmelz- und Umwandlungspunkte durch die sie begleitenden Wärmevorgänge beruht auf der Beobachtung der Abkühlungs- bzw. Erhitzungsgeschwindigkeit des betreffenden Körpers in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Nachfolgenden wird angenommen, daß die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Körpers so groß ist, daß meßbare Temperaturdifferenzen zwischen seiner Oberfläche und seinem Innern nicht auftreten können, daß der thermometrische Apparat dem Körper keine Wärme entzieht und endlich, daß die Temperatur der Umgebung konstant ist.

Wenn ein erkaltender Körper keine Umwandlung erleidet, ist seine Abkühlungsgeschwindigkeit um so größer, je höher seine Temperatur über der der Umgebung liegt. Eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit in Form einer sog. Abkühlungskurve ist für diesen Fall durch Fig. 2 gegeben. Die Temperatur des Körpers, welche zu Anfang 1000° beträgt, fällt zuerst schnell, dann immer langsamer und nähert sich,

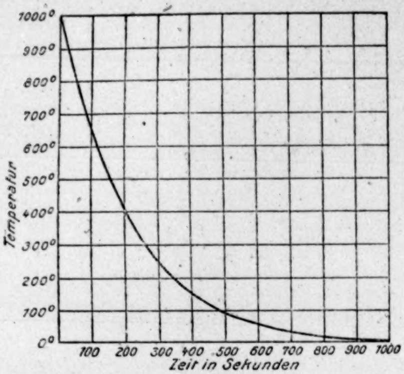

Fig. 2.

theoretisch wenigstens, asymptotisch der zu 0° angenommenen Temperatur der Umgebung, die auch Konvergenztemperatur genannt wird.

Beim Erwärmen eines Stoffes durch eine äußere Wärmequelle trifft man auf analoge Verhältnisse, wie die Erhitzungskurve Fig. 3

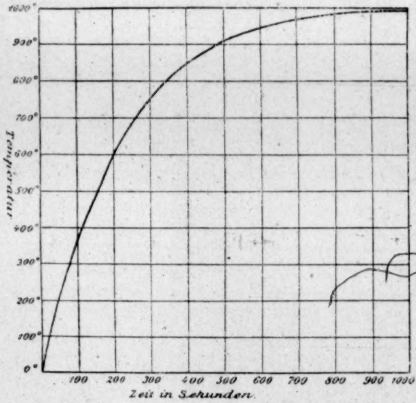

Fig. 3.

erkennen läßt. Die Temperatur steigt zuerst schnell, dann immer langsamer und nähert sich asymptotisch einer oberen Temperatur, welche gleichfalls als Konvergenztemperatur bezeichnet werden soll und von der Temperatur der äußeren Wärmequelle sowie von dem durch die Versuchsanordnung gegebenen Schutz gegen Wärmeabgabe nach außen abhängt.

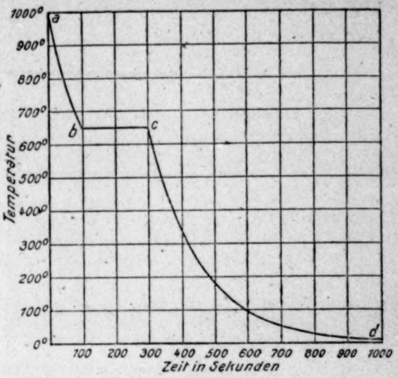

Fig. 4.

Fig. 4 gibt die Abkühlungskurve eines Stoffes von 1000° bis 0°, wenn der Stoff bei 650° eine Umwandlung, etwa den Übergang aus dem flüssigen in den kristallisierten Zustand, erleidet. Dieser Umwandlungspunkt gibt sich durch das bei 650° liegende horizontale Stück *bc* zu erkennen. Die Temperatur bleibt trotz beständiger Wärmeabgabe nach außen durch die bei der Erstarrung frei werdende Wärme so lange konstant, bis der letzte Tropfen Schmelze erstarrt ist. Man bezeichnet eine solche Periode konstanter Temperatur als Haltepunkt.

Fig. 5 läßt außer dem bei 650° liegenden Haltepunkte, der wieder dem Übergange aus dem geschmolzenen in den kristallisierten Zu-

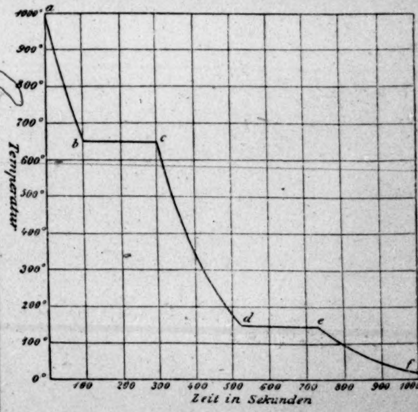

Fig. 5.

stand entsprechen möge, noch einen zweiten bei 150° liegenden erkennen. Wir entnehmen daraus, daß der Stoff bei 150° eine polymorphe Umwandlung erleidet, indem sich die bei 650° ausgeschiedenen β-Kristalle bei 150° in eine andere, die α-Form, umwandeln (die bei der niedrigsten Temperatur stabile Kristallart wird stets als α-Form bezeichnet).

Die experimentell ermittelten Abkühlungskurven weichen übrigens von den durch Fig. 4 und 5 dargestellten „idealisierten" Kurven stets ab. Insbesondere gibt sich der Endpunkt der Kristallisation oder Umwandlung niemals durch die scharfen Knicke *c* und *e* zu erkennen, es geht vielmehr das horizontale Stück durch eine Rundung kontinuierlich in das abfallende über. Der Grund für diese Abweichung liegt nach Tammann[1]) darin, daß die oben gemachte Voraussetzung bezüglich der vollkommenen Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Stoffes, sowie die Annahme, daß der thermometrische Apparat dem System keine Wärme entziehe, niemals vollständig, häufig sogar sehr unvollständig erfüllt sind.

Fig. 6 stellt eine der Abkühlungskurve Fig. 5 entsprechende, ebenfalls idealisierte Erhitzungskurve dar. Die Erhitzungskurven haben eine gewisse praktische Bedeutung zur Kontrolle der

1) Tammann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **47**, 291, 1905.

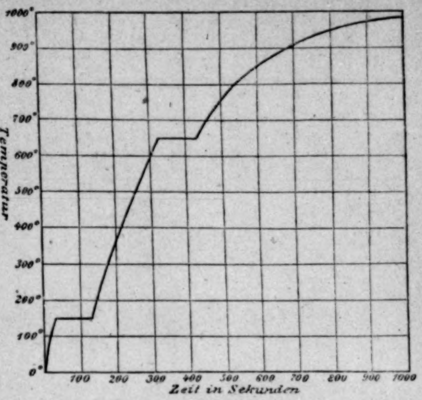

Fig. 6.

Abkühlungskurven, deren Verlauf häufig durch Unterkühlungen gestört wird, während Überhitzungen verhältnismäßig selten und dann meist in geringerem Maße auftreten. Für die zunächst folgenden Auseinandersetzungen soll stets ein idealer Verlauf der Abkühlungskurven vorausgesetzt werden, so daß es genügt, diese allein zu betrachten.

(Fortsetzung folgt.)

BESPRECHUNGEN.

Aug. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik. III. Bd. Festigkeitslehre. 6. Aufl. gr. 8. XVIII u. 496 S. mit 114 Figuren im Text. Leipzig-Berlin, B. G. Teubner. 1918. Geheftet M. 15.—, gebunden M. 16.—

Die letzte 1914 erschienene Auflage dieses wohl am meisten verbreiteten Bandes der bewährten Föpplschen Voslesungen wurde an dieser Stelle 1915 S. 387 kurz angezeigt. In der Neuauflage hat vor allem der Abschnitt über die Formänderungsarbeit eine wesentliche Erweiterung und schärfere Begründung erfahren, wobei im Gegensatz zur früheren Fassung solche Fälle ausdrücklich ausgeschlossen werden, in denen einem vorgelegten Belastungszustand kein eindeutiger Formänderungszustand entspricht. Auch das praktisch wichtige Hakenproblem ist umgearbeitet worden, nachdem die Annahme des Verfassers, daß bei der Biegung stark gekrümmter Körper von gedrungener Gestalt nicht die Querschnittsebenen erhalten bleiben, sondern die Spannungen sich linear über den Querschnitt verteilen, mit optischen Versuchen an Glasstäben (Dissertation von Aue, Jena 1910) nicht in Einklang zu bringen war. Der Verf. führt eigene Versuche an Haken an, die keine der beiden Voraussetzungen zu stützen scheinen. Es liegt das wohl an der Unbestimmtheit des Querschnittsbegriffes bei derartigen Körpern, welche die exakte Erledigung der Aufgabe mit den Ansätzen der elementaren Biegungstheorie unmöglich macht. Da auch ein Versuch zur Lösung mit der Airyschen Spannungsfunktion, die über den Rahmen des Buches hinausgeht (Fillunger, Zeitschr. f. Math. u. Physik 1912), noch nicht zu abschließenden Ergebnissen gelangt ist, so bleibt man hierfür bis auf weiteres auf Analogieschlüsse aus Versuchen angewiesen. Sehr schön ist die am Schluß angehängte Berechnung des Drillungswiderstandes von Walzeisenkörpern, deren Querschnitte aus mehreren Rechtecken zusammengesetzt sind. Dieses Verfahren hätte man übrigens statt auf die allgemeinen Elastizitätsgleichungen, auf die leicht verständliche Theorie dünnwandiger Rohre aufbauen können, die leider auch diesmal keine Aufnahme gefunden hat. Die in allen Auflagen wiederholte fehlerhafte Abbildung der Spannungstrajektorien auf S. 114 könnte nunmehr ohne Schaden wegfallen, nachdem die richtige Zeichnung schon in der vorigen Auflage ihr gegenübergestellt wurde. Das sind indessen nur Schönheitsfehler, die den hohen Wert des Buches in keiner Weise beeinträchtigen. H. Lorenz.

Carl Cranz, Lehrbuch der Ballistik. IV. Bd. 2. Auflage. gr. 8. IV u. 174 S. m. 2 Tafeln.

Leipzig-Berlin, B. G. Teubner. 1918. Geheftet M. 16.—, gebunden M. 18.—

Der vierte Band enthält die Tabellen und Diagramme, auf die in dem schon 1918, S. 103 hier besprochenen ersten Band des Gesamtwerkes hingewiesen wird. Die gegenüber der ersten Auflage vermehrten Tabellen betreffen nicht nur rein ballistische, sondern auch einige mathematische Funktionen und Integrale von allgemeiner Bedeutung. Den Schluß bilden 9 Tafeln photographischer Momentaufnahmen über die Arbeitsweise einer Selbstladepistole, das Durchschießen eines Kupferstreifens zur Auslösung eines elektrischen Funkens, Schlieren- und Interferenzbilder der Umgebung eines fliegenden Geschosses, Luft- und Gewehrlaufschwingungen sowie fliegende Geschosse zur Feststellung der Geschwindigkeit und der Pendelungen. Das Quartformat dieses Buches ist jedenfalls handlicher als die frühere Folioausgabe. H. Lorenz.

H. Brunswig, Die Explosivstoffe. Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge. 3. Auflage. (Sammlung Göschen Bd. 333). Berlin und Leipzig, G. J. Göschen'sche Verlagshandlung G. m. b. H. 1918. M. 1.— und 25 Pf. Teuerungszuschlag.

Der Umstand, daß das vorliegende Heftchen in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits in dritter Auflage erscheint, ist gewiß ein Beweis, daß es in weiteren Kreisen Beachtung gefunden hat. In der Tat hat gerade die Kriegszeit für die Chemie der explosiven Vorgänge allseitiges Interesse geweckt. Brunswigs Einführung erscheint recht geeignet, eine kurze Orientierung über dieses Gebiet zu vermitteln. Da das Schriftchen vorwiegend die praktische bzw. die experimentell-technische Seite des Problems betont, ist es auch für den Nichtchemiker leicht verständlich. Dem, der sich zu weiterem Eindringen in die Materie angeregt fühlt, bringt eine dankenswerterweise der Neuauflage beigefügte Literaturübersicht die nötigen Fingerzeige.

Im allgemeinen ist gegenüber der 1914 erschienenen zweiten Auflage nicht viel geändert. Die bezüglich des Knallquecksilbers gebrachten Daten sind mit dem ausführlicher als früher behandelten Bleiazid zu einem besonderen Abschnitt zusammengefügt. Gleichfalls ist der Besprechung der „Flüssige-Luft-Sprengstoffe" ein neuer Abschnitt gewidmet, und die Angaben über Behandlung der Explosivstoffe sind erweitert.

Die auf S. 45 aufgestellte Behauptung, daß das Auftreten der Explosionswelle an die Bedingung geknüpft sei, „daß schon die Auslösung des Vorganges mit sehr großer Geschwindigkeit erfolge", ist irreführend. Es läßt sich leicht durch Versuche zeigen, daß z. B. in einem Gasgemisch unter bestimmten Bedingungen eine anfänglich relativ langsam fortschreitende Verbrennung spontan in eine Detonation übergeht. Diese mit der obigen Behauptung im Widerspruch stehende Tatsache ist von Brunswig nicht klar zum Ausdruck gebracht, wenngleich sich eine Andeutung daraufhin findet. Hier hätten die Untersuchungen von Le Châtelier, Jouget und Crussard wenigstens erwähnt werden sollen, durch die das Wesen der Explosionswelle in Gasen völlig geklärt ist.

Sprachlich inkorrekt ist die Unterschrift unter Fig. 1.

Die Änderung des Satzbildes (Fraktur statt Antiqua) kommt, wie der Vergleich mit der früheren Auflage zeigt, der Lesbarkeit nicht zugute. H. Remy.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Königsberg Dr. Wilhelm Blaschke in gleicher Eigenschaft an der Universität Tübingen, der Ing.-Chem. Dr. Ernst Berl zum ord. Professor für technische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Georg Hamel in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin (unter Ablehnung der in 19, 320, 1918 gemeldeten Berufung an die Universität Tübingen), Dr. Fritz Schwarz zum Vorsteher der Abteilung für Ölprüfung bei dem Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem (unter Verleihung des Titels Professor), der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Kiel Geh. Regierungsrat Dr. Karl Harries zum ord. Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Berlin, Professor Dr. A. W. Crossley zum Daniell-Professor für Chemie am Kings College in London, Sir Herbert Jackson zum Direktor der British Scientific Instrument Association (unter Rücktritt von der Daniell-Professur am Kings College und unter Verleihung des Titels Emeritus Professor of Chemistry in the University of London).

Berufen: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Straßburg Geh. Hofrat Dr. Friedrich Schur in gleicher Eigenschaft an die Universität Breslau.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Chemie an der Universität Würzburg Dr. Hermann Pauly Titel und Rang eines ord. Professors, dem etatsmäßigen a. o. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Paul Jannasch der Titel eines ord. Honorarprofessors, dem Privatdozenten der Physik an der Universität Göttingen Dr. Heinrich Freiherr Rausch v. Traubenberg das Prädikat Professor.

Gestorben: Der frühere Professor an der Universität Süd-Karolina in Columbia Dr. William Main in Piermont New York.

Angebote.

Zur Mitarbeit beim Abschluß einer in Göttingen aufgebauten größeren Experimentaluntersuchung suche ich sofort zuverlässigen, erfahrenen Physiker mit abgeschlossener Hochschulbildung als

Assistenten.

Prof. **A. Bestelmeyer,** z. Z. Göttingen, Sternstr. 6.

Gesuche.

Physiker

Dr. phil. nat., langjähriger Universitätsassistent mit praktischer Erfahrung in der drahtlosen Telegraphie sucht Anstellung in größerem technischen Betrieb. Anträge mit Bedingungen unter **S. H. 536** an den Verlag der Physikal. Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstraße 2.

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. Peter Debye in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.